

THESES

présentées

A la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jean LABARRÈRE

1^{re} THESE : Contribution à l'Etude chimique des Phénomènes
d'Autoxydation en Emulsion.

2^e THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 mars 1956 devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER,	Président
WIEMANN,	{ Examineurs
BRUSSET,	
PAQUOT,	
	Invité

1956

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

J e a n L A B A R R E R E

1ere THESE : Contribution à l'Etude chimique des Phénomènes
d'Autoxydation en Emulsion.

2e THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 mars 1956 devant la Commission d'Examen

MM. CHAMPETIER,	Président
WIEMANN,	) Examineurs
BRUSSET,	)
PAQUOT,	Invité



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	GALLIEN	T Embryologie
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	EICHHORN	T Biologie Vég.(P.C.B.)
R. LEVY	T Physiologie comparée	DE CUGNAC	Biologie Vég.(P.C.B.)
FOCH	T Mécanique physique et Exper.	Mle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale	THELLIER	T Physique du Globe
DE BROGLIE	T Théories physiques	AUDUBERT	T Electrochimie
JOB	T Chimie générale	L'HERITIER	T Génétique
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	GRIVET	T Radioélectricité
GARNIER	T Géométrie supérieure	PONCIN	T Mécanique des fluides
PERES	T Mécanique des fluides et appl.	THIRY	T Mécanique appliquée
LAUGIER	T Physiologie générale	DUBREIL	T Arith. et théor. des nomb.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	QUELET	T Chimie organique
BARRABE	T Géol. struct. et Géologie appl.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
G. DARMOIS	T Calc. des prob. et Phys. Math.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
J. BURCART	T Géogr.Phys. et Géol. dynam.	CUVILLIER	T Géol. Struct. et Géol. appliquée.
Mme JOLIOT	T Physique nucléaire	JUNG	T Pétrographie.
CURIE	et Radioactivité.	TRILLAT	T Chimie physique
PLANTEFOL	T Botanique	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.)
CABANNES	T Recherches physiques	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste.
GRASSE	T Evol. des êtres organisés	VASSY	Physique de l'atmosphère
PREVOST	T Chimie organique	DESTOUCHES	Théories physiques
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	M. PRUVOST	T Géologie
CHAUDRON	T Chimie appliquée	AMIEL	T Chimie (P.C.B.)
WYART	T Minéralogie	HOCART	T Minéralogie
TEISSIER	T Zoologie	J.P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.)
MANGENOT	T Biologie végétale	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)
P. AUGER	T Physique quantique et Relat.	MAY	Biologie animale (P.C.B.)
M ONNIER	T Physiologie des fonctions	CHOQUET	T Calc. diff. & Intégral
PIVETEAU	T Géologie	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINIER	T Physique (P.C.B.)
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	JOST	T Biologie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie générale	FORTET	T Calc. des probabilités
FAVARD	T Mécanique générale	SCHWARTZ	T Méth.Math. de la Physique
COULOMB	T Physique du Globe	CHOUARD	T Physiologie végétale
Mle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.)	MALAVARD	T Aviation
CHRETIEN	T Chimie minérale	BRELOT	T Calcul différentiel
P. DRACH	T Zoologie	NORMANT	T Chimie (P.C.B.)
KASTLER	T Physique	BENARD	Chimie (P.C.B.)
EPHRUSSI	T Génétique	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
WURMSER	T Biol. Physico-chimique	DUGUE	T Statistiques mathématiques
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.)	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
LUCAS	T Physique	ULRICH	T Physiologie végétale
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	MARECHAL	T Optique théorique et appl.
ARNULF	T Optique appliquée	KIRRMANN	T Théories chimiques
M. MORAND	T Physique	CHADEFAUD	Botanique
SOLEILLET	T Physique	DESTRIAU	Physique (M.P.C.)
FORTIER	T Mécan. exper. des fluides	Mle LE BRETON	Physiologie générale
DANJON	T Astronomie	SALEM	Mathématiques générales
FROMAGEOT	T Chimie biologique	ESCLANGON	T Physique (P.C.B.)
LAPORTE	T Phys. génér. et radioact.	LELONG	T Mathématiques générales
JANET	T Mec. anal. et Mec. céleste		
PETIT	T Biologie maritime		
QUENEY	T Météor. et dyn. atmosphér.	Secrétaire Général.....C. MONIER	

T H E S E S

présentées

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S
D E L ' U N I V E R S I T E D E P A R I S

Pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Jean L A B A R R È R E

- - - - -

1ère. thèse : Contribution à l'Etude chimique des Phénomènes
d'Autoxydation en Emulsion

2ème. thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 mars 1956 devant la Commission d'Examen

M. CHAMPETIER

Président

MM. WIEMANN

Examineurs

BRUSSET

A V A N T - P R O P O S

=====

Ce travail a été exécuté en partie, dans le Laboratoire Général des Corps Gras du Centre National de Recherche Scientifique de Bellevue et en partie dans les laboratoires de recherches du Centre d'Enseignement et de Recherches des Industries Alimentaires de Bruxelles.

Nous tenons ici à exprimer toute notre gratitude envers Monsieur PAQUOT, lequel nous a été d'un grand soutien tout au long de nos travaux.

Nous tenons également à remercier Monsieur LONCIN pour tous les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Entière est notre reconnaissance envers les administrations du C.N.R.S. et du C.E.R.I.A., qui nous ont permis d'exécuter ce travail, en nous accueillant dans leurs laboratoires.

- - - - -



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555822_0013

P L A N

=====

1ère. partie : Introduction et étude bibliographique

2ème. partie : Techniques expérimentales

Plan détaillé

Chap.I - L'émulsion

Chap.II - Méthodes de mesure de l'oxydation

Chap.III- Méthodes d'oxydation

Chap.IV - L'émulsionnant et l'antiseptique

Annexe : A. Distillation fractionnée moléculaire (semi-continue)

B. Synthèse d'huile de beurre

3ème. partie : Résultats

Introduction

A. Huile de beurre

- synthétique

Essais en présence de lécithine, tocophérol, carotène et divers solvants.

- naturelle

sur huile -Chap.I - Action du froid

Chap.II - Influence de l'état physique de la matière grasse

en émulsion -Chap.III- Action de traces de métaux lourds et des gaz dissous

Chap.IV - Influence propre de divers anions à divers pH - citrate, phosphate, carbonate, acétate -

Chap.V - Action du lait écrémé (tel quel et traité).

B. Huile de maïs

Chap.I - Action du lait écrémé (tel quel et traité), des produits de réaction de Maillard et du cuivre.

Chap.II - Action du pH.

Chap.III - Action particulière de l'émulsionnant et des acides gras.

Chap.IV - Action d'acides aminés sur l'oxydation catalysée par l'ion Cu^{++} .

- Chap.V - Action du pH sur l'oxydation catalysée par l'ion Cu^{++} .
- Chap.VI - Mécanisme de cette dernière action (V).
- Chap.VII - Destruction de la dithizone en corrélation avec l'oxydabilité.

C. Huiles de beurre et de maïs lavées

- avec contrôle à la dithizone

Chap.I - Huiles de maïs lavées à divers pH

Chap.II - Huiles de beurre et de maïs lavées à pH -1

4ème. partie : Conclusions générales

Résumé de la thèse

Références bibliographiques

- - - - -

1ère. partie

I N T R O D U C T I O N E T E T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E
=====

L'autoxydation, c'est-à-dire l'oxydation spontanée par l'oxygène atmosphérique, des huiles et des graisses, qu'elles soient animales ou végétales, a été beaucoup étudiée, surtout depuis une vingtaine d'années et la documentation que l'on peut réunir sur ce sujet est donc bien vaste.

Par contre, si nous envisageons le cas bien particulier d'un système dispersé, où la matière grasse se trouve en présence d'une phase aqueuse, en d'autres termes, si nous avons affaire à une émulsion, nous constatons que pratiquement aucun travail systématique n'a vu le jour.

- - - - -

Nous ne parlerons pas des recherches effectuées sur les phénomènes d'autoxydation en phase lipidique seule, lesquelles sont innombrables, et nous nous bornerons uniquement aux travaux ayant trait aux huiles émulsifiées.

Maigre est la littérature que l'on parvient à réunir sur l'influence que peuvent avoir la composition et les propriétés physiques de la phase aqueuse sur l'évolution de l'oxydation en phase lipidique.

Un ouvrage paru en 1954 sous les auspices de Holman, Lundberg et Malkin (1) souligne d'ailleurs cette carence, attribuée avec raison aux nombreuses difficultés techniques et théoriques auxquelles on se heurte.

Depuis lors, nous constatons que, timidement, des recherches systématiques s'ébauchent. Autrement, la littérature ne nous livre en général que des travaux où l'on observe l'influence que peut avoir un antioxygène connu; on additionne tel ou tel produit, naturel ou non, dans le but d'améliorer la conservation de la matière grasse; il est parfois tenu compte du pH, mais ce n'est souvent pas le cas; on ne se préoccupe pas non plus des interférences possibles avec les autres produits présents dans la phase aqueuse ou lipidique, ni de certains facteurs physiques pouvant jouer un rôle parfois déterminant.

Aussi nous trouvons-nous face à des résultats souvent contradictoires.

Typique, à ce point de vue, est le cas du beurre qui a été très étudié au point de vue pratique d'addition d'antioxygènes naturellement présents ou non, et de traitements divers du lait ou de la crème avant la fabrication. Sous cet angle, de sérieux et louables travaux ont cependant paru; citons, entre autres : TOLLENAER (2).

Mais jamais le mécanisme interne n'est éclairci et le problème attaqué par la base.

Quant aux autres huiles et graisses, voici ce que la littérature nous offre.

MATTIL et BLACK (3) ont montré, en 1947, que si la matière grasse des "pâtes cuites" (baked goods) contient un antioxygène dont la solubilité dans l'eau est appréciable, ce dernier peut être extrait de la graisse, si celle-ci est en contact avec une phase aqueuse. Le pouvoir stabilisant de l'antioxygène est, dans ce cas, notablement diminué.

En 1949, SCARBOROUGH et WATTS (4) mettent en évidence l'effet pro-oxygène de solutions aqueuses d'acide ascorbique et de cystéine en contact avec du lard. La même année, WATTS, LEHMANN et GOODRICH (5) constatent l'action antioxygène de résidus de levain sur des systèmes huile/eau, le contact étant obtenu en absorbant la matière grasse par du papier filtre, placé dans des plaques de Pétri. Puis, WATTS (6) examine en 1950 l'action que peuvent avoir les citrates et les polyphosphates dans des solutions aqueuses en contact avec du lard. Ils opèrent à divers pH en présence de tampons et observent de notables différences par rapport à leurs essais sur du lard sec.

En 1951, LEHMANN et WATTS (7) publient une étude de l'action de divers antioxygènes connus, toujours sur du lard en contact avec une solution aqueuse. Par rapport au lard tel quel, certaines de ces substances conservent leur action, d'autres la voient renforcée ou diminuée.

SPETZIG (8) en 1952, met en évidence l'influence de solutions aqueuses d'hydroquinone et d'acide nordihydroguaiarétique, en contact avec du linoléate de méthyle. Leur pouvoir antioxygène baisse graduellement de pH 5 à pH 9.2, pour devenir pratiquement nul à cette dernière valeur. L'eau, en elle-même, n'a pas d'influence entre ces pH.

En 1955, CHIPAULT, MIZUNO et LUNDBERG (9) montrent, en émulsion cette fois-ci, mais du type huile dans eau, l'action antioxygène de diverses épices sur de l'huile de maïs préalablement traitée pour en ôter les substances antioxygènes naturellement présentes.

La même année, PATEL, KUMITA et RADHAKRISHNA RAO (10) étudient la stabilité de la vitamine A comparativement dans des solutions aqueuses dispersées et sur huile seule.

Mais ici également, nous constatons que l'étude même du mécanisme d'action n'est pas abordée.

Aucune étude systématique, surtout pas générale, expliquant les divers phénomènes pouvant régir pareil système, n'a, à notre connaissance, vu le jour.

Mais il en ressort qu'il semble donc certain que la phase aqueuse doit jouer un rôle dans l'autoxydation des huiles émulsifiées.

Contribuer à l'entreprise d'une étude systématique de cette action par des méthodes appropriées, fut le but de ce travail, qui s'avéra embrasser un champ d'une ampleur insoupçonnée au départ.

- - - - -

L'intérêt en est à la fois théorique et pratique. Nous nous trouvons en effet en présence d'un phénomène de catalyse hétérogène dont la cinétique et le mécanisme d'action sont à élucider.

Et cette compréhension permettra bien souvent de modifier le processus de fabrication d'émulsions (beurre, margarine) et, par généralisation, dans certains cas, des huiles et des graisses, de façon à en ralentir l'autoxydation, ce qui représente une des préoccupations majeures de l'industrie des matières grasses.

L'intérêt d'une semblable étude ne se borne d'ailleurs pas aux uniques applications industrielles : il est également d'ordre biologique et médical. Comme le souligne HOLMAN (I), l'huile est sujette en phase dispersée au même type d'oxydation que l'huile seule, mais la présence de catalyseurs hydro-solubles a une influence sur l'oxydation. Beaucoup de catalyses de graisses de tissus animaux sont considérées comme enzymatiques alors que ce n'est pas le cas.

Notre travail a pour but l'étude chimique des phénomènes d'autoxydation des huiles émulsionnées du type eau dans huile, mais nous verrons finalement qu'une généralisation de ces problèmes aux émulsions du type inverse est plausible.

- - - - -

Un tel sujet représente pas mal de difficultés :

- théoriques : la chimie-physique des surfaces et la catalyse hétérogène représentent deux domaines où les limites de notre savoir sont le plus rapidement et le plus fréquemment atteintes;
- techniques : de nombreux problèmes, constituant autant d'écueils, sont sou-

levés :

- l'obtention de l'émulsion
- sa stabilisation physique et microbiologique
- la recherche d'un émulsionnant et d'un antiseptique sans action sur l'évolution chimique du système
- la mise au point de méthodes appropriées de contrôle et d'oxydation en émulsion
- les diverses synthèses organiques; en particulier la synthèse de l'huile, seul moyen d'obtention du triglycéride pur, lequel est nécessaire à la vérification des essais effectués sur les corps gras naturels, lesquels, qu'ils soient d'origine animale ou végétale, sont des composés biologiques par trop complexes
- l'emploi de techniques de micro-analyse
- la nécessité de travailler avec des produits purs et les soins rigoureux à apporter à la verrerie (d'infimes traces de métaux lourds, quelques dixièmes de p.p.m., peuvent avoir une action conséquente)
- l'interférence de certains facteurs physiques

D'autre part, l'obligation de travailler à basse température - l'émulsion se romprait autrement - nécessite, vu la faible vitesse d'oxydation, des expériences de très longue durée (à 25°C : couramment 5 à 6 mois avec de l'huile de beurre).

- - - - -

Tout ceci explique à suffisance l'ampleur du travail dit "préparatoire", toute une technique d'attaque du problème étant à mettre au point.

x

x

x

2ème. partie

TECHNIQUES EXPERIMENTALES
=====

P L A N
=====

Introduction

Chapitre I. L'EMULSION

- I. Exposé théorique
- II. Appareillage utilisé

Chapitre II. METHODES DE MESURE DE L'OXYDATION

- I. Introduction
 - II. Méthodes de mesure
 - A. Dosage des produits apparaissant au cours de l'oxydation
 - I. Les peroxydes
 - a) abrégé théorique
 - b) méthodes de dosage
 - colorimétrie - iodométrie - spectrophotométrie - spectroscopie - chromatographie
 - 2. Les aldéhydes
 - 3. Les cétones
 - 4. Test à l'acide thiobarbiturique
 - B. Dosage des produits disparaissant au cours de l'oxydation
 - C. Mesure de l'absorption d'oxygène
 - D. Mesure de diverses caractéristiques physiques et chimiques.
 - III. Comparaison de méthodes de mesure
 - A. Méthodes testées
 - I. La détermination des peroxydes
 - a) par iodométrie
 - b) par colorimétrie
 - 2. Le dosage de l'aldéhyde épihydrique
 - 3. L'analyse spectrométrique
 - 4. La mesure de l'absorption d'oxygène
 - 5. L'emploi d'acide thiobarbiturique
 - 6. La mesure de diverses caractéristiques physiques et chimiques
 - B. Essais comparatifs de contrôles d'oxydation
- Résultats
- Conclusion.

Chapitre III. Méthodes d'oxydation

- I. Oxydation en plaques de Pétri

- A. En étuve à 25°C.
- B. En étuve étanche, à 25°C, sous U.V. et O₂
- C. Emploi de lait déshydraté

II. Appareil de SWIFT modifié

III. Nouvel appareil d'absorption d'oxygène

Chapitre IV. L'EMULSIONNANT ET L'ANTISEPTIQUE

I. L'émulsionnant

- A. Choix du type
- B. Synthèse
- C. Tests d'émulsification
- D. Tests de neutralité vis-à-vis de l'oxydation de la matière grasse

Conclusion

II. L'antiseptique

- A. Choix du type
- B. Synthèse
- C. Tests microbiens
- D. Tests de neutralité vis-à-vis de l'oxydation de la matière grasse

Conclusion

III. Tests d'oxydation sur l'émulsionnant et l'antiseptique combinés.

Résultats

Conclusion

- ANNEXE :
- A. Distillation fractionnée moléculaire (semi-discontinue)
 - B. Synthèse d'huile beurre.

- - - - -

INTRODUCTION

=====

Le sujet que nous avons abordé est très vaste : nous devons, en effet, étudier d'une manière générale, les divers problèmes qui peuvent se produire dans le cas des systèmes dispersés eau/huile.

Aussi avons-nous dû nous forger, au préalable, un bagage de techniques expérimentales à l'échelle du sujet.

- - - - -

CHAPITRE I

L ' E M U L S I O N

I. EXPOSE THEORIQUE

Références générales : (II) à (I7)

Par système dispersé, on entend le mélange - d'une composition uniforme à une échelle donnée - obtenu à partir de deux ou plusieurs substances déterminées, non miscibles. Quand des particules liquides dispersées au sein d'un autre liquide, sont de fines gouttelettes (en moyenne 1/10 à 10 microns de diamètre, parfois plus), le système global prend le nom d'émulsion, que l'on peut classer suivant le type : ainsi, à partir d'une phase lipidique et d'une phase aqueuse, on peut obtenir en dispersant soit l'une ou l'autre phase

- ou une émulsion du type "huile dans eau" (H/E)

ex. : le lait

- ou une émulsion du type "eau dans huile" (E/H)

ex. : le beurre

Nous avons également travaillé avec de la poudre de lait entier, laquelle est une dispersion d'huile et de matière sèche.

Bien que cela soit généralement le cas, le milieu dispersant ne prédomine pas nécessairement. Si les globules ont tous même diamètre et restent sphériques, la proportion limite, en volume, du liquide dispersé, est égale à

$$\frac{\pi}{3 \sqrt{2}} = 74\%$$

ceci correspondant à une distribution suivant la symétrie hexagonale compacte d'une "pile de boulets".

En pratique, il est même possible de dépasser cette limite théorique et d'atteindre même 99%, ceci au prix naturellement, d'une déformation des globules, lesquels doivent s'écraser mutuellement. Le système en acquiert d'ailleurs une cohésion sensible.

Les modes d'obtention d'émulsions les plus usuels sont les suivants :

- agitation mécanique
- précipitation
- entraînement à la vapeur d'eau
- injection
- barbotage de gaz
- ultra-sons (18)

La stabilité du système dépend de pas mal de facteurs; entr' autres sont connus les rôles :

- de la dimension des particules
- de la tension interfaciale
- de la viscosité
- des densités relatives
- de la charge électrique
- du mouvement brownien (pour les particules d'un diamètre maximum de 1/10 micron environ)
- de la formation d'une "membrane" autour des globules
- de la température
- de l'ordre dans lequel on mélange les deux phases
- de la concentration de la phase dispersée.

Une émulsion présente des propriétés particulières

- couleur et opacité (ou transparence), dépendant des propriétés optiques différentes des deux phases
- constante diélectrique propre, généralement plus grande que celle calculée à partir des constituants et variable suivant le diamètre des particules
- conductivité électrique propre, variable suivant le type d'émulsion (ex. : H/E et E/H)
- viscosité, fonction de la concentration en phase dispersée, du stabilisateur, de la finesse de particules et de la tension interfaciale
- orientation à l'interface des molécules possédant à la fois un groupe

Les émulsions de liquides purs ne sont généralement pas très stables et requièrent l'addition d'un émulsionnant, généralement dans la phase continue. Ce dernier est un abaisseur de tension superficielle et un mouillant. Il facilite ainsi la mise en émulsion et la stabilise :

- en abaissant la tension interfaciale
- en jouant un rôle effectif (d'autant plus sensible que la molécule est longue) de soudure entre les deux phases, ce qui nécessite un certain équilibre d'affinité entre les deux groupes de la molécule d'émulsionnant
- en provoquant une électrisation des particules.

Certains stabilisateurs peuvent jouer le rôle d'agents de viscosité ou de rigidité (pour la membrane).

On montre facilement qu'il s'agit d'un phénomène de surface en filtrant une émulsion pour en séparer le milieu dispersant : la teneur de ce dernier en émulsionnant a toujours notablement baissé.

Cela provient de ce que la concentration moléculaire superficielle de l'abaisseur est plus élevée que sa concentration dans la masse, répartition que l'on explique

- par la baisse d'énergie superficielle consécutive, et la tendance qu'ont tous les systèmes à toujours évoluer dans le sens d'une diminution de l'énergie totale;
- par l'insolubilité de chacun des deux groupes de la molécule dans l'une des deux phases, ce qui provoque le rejet à l'interface, ou à défaut, à la surface.

Le fait que cette concentration superficielle croît d'abord linéairement en fonction de la concentration de masse, puis tend vers une limite, montre bien également qu'il s'agit d'un phénomène de surface.

Cette localisation préférentielle de molécules ou d'ions porte le nom d'adsorption.

A l'interface se forme une double couche superficielle présentant des caractéristiques électriques (apparition d'un potentiel de surface - abaissement de l'effet Volta) et physico-chimiques (pH différent de celui de la masse - orientation des molécules ou paires d'ions).

La finesse de la dispersion dépend de la tension interfaciale, de l'émulsionnant et d'une concentration optimum de cet émulsionnant.

Contrairement à l'idée très répandue qu'une très faible tension inter-

faciale est absolument nécessaire pour la formation d'une émulsion, il est parfois possible d'en réaliser sans remplir cette condition : on peut, en effet, réaliser par exemple des émulsions de mercure dans de l'eau albumineuse, alors que dans ce cas la tension interfaciale est de l'ordre de 400 dynes/cm. Ce qui est exact, c'est que la dispersion est - toutes choses égales - d'autant plus fine et plus aisée que la tension interfaciale est plus faible.

- - - - -

II. APPAREILLAGE UTILISE

Concurremment avec le choix de l'émulsionnant, le procédé utilisé pour réaliser l'émulsion est un facteur important de sa finesse et même de sa stabilité.

A. Ultra Turrax IKA type TV 45

Se compose d'un statif, avec noix de fixation, d'un moteur universel et d'une tête d'agitation. Cette dernière consiste en une petite roue à fines aubes, se muant, à l'intérieur d'un stator, par l'intermédiaire d'un axe. La vitesse de rotation est variable et réglée par une résistance.

Cet appareil nous a donné entière satisfaction, ce qui ne fut pas le cas avec le Turmix utilisé primitivement.

B. Par la suite, nous avons également utilisé pour des tests rapides

- I.- l'appareil de SWIFT, où l'émulsion E/H est entretenue à haute température par un barbotage d'air saturé d'eau.
- 2.- l'appareil NIRO, pour la fabrication - par pulvérisation - de poudre de lait entier (dispersion H/E).

Plus de détails seront donnés sur l'utilisation de ces appareillages au chapitre III.

x x

x

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE DE L'OXYDATION

I. INTRODUCTION

Une recherche bibliographique, même sommaire, fait immédiatement ressortir la pléthore qui règne dans ce domaine.

Le mieux est ici l'ennemi du bien, car on est bien en peine, après simple lecture, de choisir judicieusement parmi toutes ces méthodes - et bien souvent, leurs innombrables variantes - celles présentant les qualités exigées

- précision et reproductibilité suffisantes
- rapidité
- possibilité de contrôler directement l'émulsion (solide ou liquide), sans séparation préalable de la matière grasse
- matériel simple.

Aussi était-il logique de commencer par comparer entr'elles toutes celles susceptibles de réunir les conditions voulues.

Nous n'aborderons pas le mécanisme de l'autoxydation, et les divers types d'oxydation connus : ce sont là également choses très étudiées et nous référerons plutôt aux derniers ouvrages ou articles généraux parus. De même pour tout ce qui concerne la chimie et la physique des corps gras. De même également pour les divers types d'anti- et prooxygènes connus et leur mécanisme, et la bibliographie générale des diverses méthodes de mesure de l'oxydation (2), (17) et (19) à (33).

La littérature que l'on peut réunir sur ces sujets est en effet beaucoup trop vaste.

II. LES METHODES DE MESURE

Nous pouvons distinguer celles basées sur

- A.- le dosage des produits apparaissant au cours de l'oxydation;
- B.- le dosage des produits disparaissant au cours de l'oxydation;
- C.- la mesure de l'absorption d'oxygène;
- D.- la mesure de diverses caractéristiques chimiques ou physiques.

A.- Dosage des produits apparaissant au cours de l'oxydation

Au cours de l'oxydation des matières grasses apparaissent des peroxydes et divers composés carbonylés - aldéhydes et cétones.

Cette oxydation n'a lieu que si le corps gras contient des chaînes hydrocarbonées insaturées.

On constate la présence d'acides carboxyliques uniquement lors d'oxydations biologiques ou lorsque l'on dépasse une température de 100°C. : dans ce cas, les chaînes hydrocarbonées saturées peuvent être attaquées.

I) les peroxydes

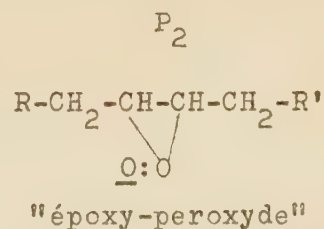
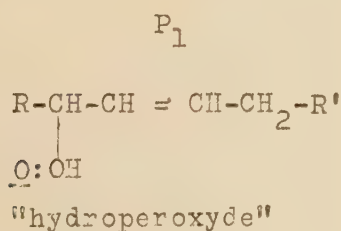
a.- abrégé théorique. L'étude des peroxydes en eux-mêmes est extrêmement vaste et il nous est impossible de l'exposer dans le cadre de notre sujet.

Toutes les dernières théories sur le mécanisme de leur formation et de leur décomposition font intervenir des radicaux libres.

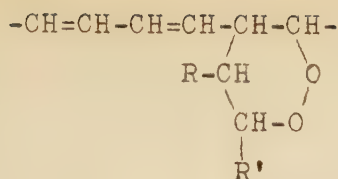
Les peroxydes sont des composés instables, considérés par la majorité des auteurs comme étant des produits primaires et intermédiaires de l'oxydation des corps gras, des composés éthyléniques en particulier.

On leur reconnaît principalement deux structures et d'après les dernières études, il semble qu'il faille s'en tenir là, quoiqu'on leur en ait attribué trois un certain temps, au début de l'emploi de la technique polarographique, par suite de l'existence d'un troisième palier dans le diagramme I/E.

Pour un composé éthylénique quelconque $R-CH_2-CH=CH-CH_2-R'$, nous obtenons, suivant les conditions expérimentales, deux types de peroxydes



O : oxygène dit "actif", car labile (et dosable)



Les courbes d'évolution du taux de peroxydes en fonction du temps sont caractéristiques, surtout aux températures dépassant 40°C: un maximum est atteint après un certain temps. La hauteur de ce sommet et la brutalité de la chute qui suit, sont variables et fonction de la température de l'expérience (37) à (39).

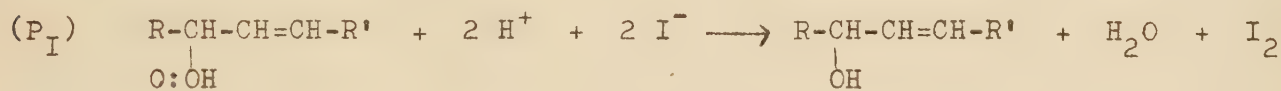
- - - - -

b.- méthodes de dosage

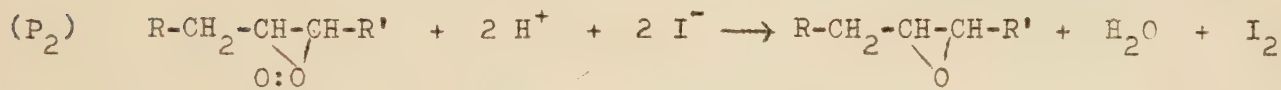
Nombreux sont les procédés de détermination des peroxydes.

1°) Iodométrie

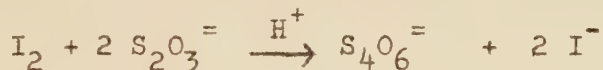
Ces méthodes sont basées sur le même principe général de libération d'iode à partir d'iodure de potassium en milieu acide. La réaction permet de doser un des deux oxygènes, celui dit "actif" ou "labile".



ou



On titre l'iode libéré par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon:



Les méthodes varient d'après les solvants, température et temps de réaction utilisés, par l'emploi ou non d'atmosphère inerte.

Les résultats sont traduits en indices de peroxydes, lesquels s'expriment soit

Correspondance

1. en cc. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.002 N/gr. de M.G. (indice de LEA)	I/I6
2. en millimoles de peroxydes/kg. de M.G.(indice de WHEELER)	I/I6
3. en millimoles d'oxygène actif/gr. de M.G.	I/I6.000
4. en microgr. d'oxygène actif/gr. M.G.	I
5. en mgr. d'oxygène actif/100 gr. M.G.	I/10
6. en milliéquivalents/kg.de M.G.	I/8

La correspondance relative signalée est théorique et n'est valable que si la méthode de dosage utilisée est la même, celle-ci influençant fortement.

2°) Colorimétrie

Ces méthodes sont basées sur l'oxydation, par l'oxygène "actif" du peroxyde, de l'ion ferreux en ferrique : $\text{Fe}^{++} - e \longrightarrow \text{Fe}^{+++}$, et l'estimation de ce dernier, principalement comme thiocyanate à 5.200 Å environ (filtre jaune-vert).

3°) Spectrophotométrie

Quand il s'agit d'acides gras ou de triglycérides purs, il est possible de suivre l'oxydation au spectrophotomètre en constatant la diminution d'absorption aux longueurs d'onde caractéristiques des doubles liaisons, conjuguées ou non.

Tout au moins, au début de l'oxydation, un rapport constant existe entre la teneur en peroxydes et la densité optique à 2.325 Å (42) à (44).

4°) Polarographie

Cette technique n'a été appliquée que depuis quelques années seulement aux corps gras (45). D'après les travaux effectués, il faut conclure que seul l'hydroperoxyde est dosé par polarographie : l'époxyperoxyde ne donne aucune vague (46).

Quoique cette méthode soit relativement rapide, remarquons toutefois qu'elle est réservée à l'étude de la cinétique; elle ne se prête pas en effet à des déterminations en grande série.

Cette observation est également valable pour les deux méthodes suivantes (5°-6°).

5°) Spectroscopie

Les hydroperoxydes et les époxyperoxydes présentent des bandes d'absorption caractéristiques et distinctes dans l'infra-rouge (47).

6°) Chromatographie

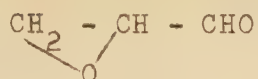
Cette technique n'est utilisée que depuis quelques années pour la séparation des produits oxydés (48) et (49).

- - - - -

2) Les aldéhydes

a.- Test de Kreis : Le phloroglucinol donne une réaction colorée avec

1'aldéhyde épihydrique et ses dérivés



Généralement, on admet que ce produit provient de la scission de l'acide oléique peroxydé (50). La dialdéhyde malonique provoque la même réaction (51).

L'aldéhyde épihydrique pourrait également provenir du glycérol.

La méthode peut être quantitative par mesure de l'absorption avec un photomètre équipé d'un filtre jaune-vert. Comme il n'y a pas de relation linéaire entre la densité optique et la coloration, le poids de la matière grasse doit toujours être le même. La méthode donne cependant des résultats intéressants et reproductibles.

b.- Test de Schiff : C'est la méthode classique de détection des groupes CHO par de la fuschine décolorée. Elle peut, approximativement, être quantitative.

c.- Indice d'aldéhyde- C'est une méthode colorimétrique utilisant la rosaniline comme réactif.

d.- Méthode au bisulfite- On forme les dérivés bisulfite, puis on détruit l'excès de bisulfite par de l'iode en présence d'empois d'amidon. Le bisulfite combiné est ensuite libéré par du bicarbonate et titré en retour avec une solution d'iode.

- - - - -

3) Les cétones

En plus du réactif caractéristique, la phénylhydrazine, d'autres sont préconisés, notamment l'aldéhyde salicylique, lequel forme avec les cétones, en présence d'H₂SO₄, des produits de condensation colorés.

- - - - -

4) Test à l'acide thiobarbiturique (T.B.A)

C'est une des dernières méthodes en vogue (52) (53). Quoique précise et reproductible, elle est tout à fait empirique car on ne sait pas exactement quels sont les produits donnant la réaction colorée.

De récentes études montrent que ce sont vraisemblablement les aldéhydes insaturés qui sont dosés, mais soulignent le fait que des traces de cuivre provoquent une augmentation notable de l'indice T.B.A. (54) et que, d'autre part, si l'oxydation sous U.V. du linoléate et le linoléate de mé-

thyle peut être suivie, il n'en est pas de même pour l'oléate (55).

- - - - -

B.- Dosage de produits disparaissant au cours de l'oxydation

On peut suivre l'autoxydation par la destruction d'un corps sensible à celle-ci et aux courbes d'absorption caractéristiques.

Typique est l'exemple des pigments caroténoïdes : au cours de tous nos essais sur huile de beurre, émulsionnée ou non, nous avons toujours constaté que la destruction, pratiquement totale et brutale, du carotène coïncidait avec la fin de la phase dite "d'induction".

(cf. les essais au paragraphe III, 6, de ce chapitre).

C.- Mesure de l'absorption d'oxygène

Toutes les mesures sont en général basées sur le principe de la méthode manométrique, du type Warburg, où l'oxydation se fait à température et volume constants, la pression variant au cours de l'essai.

C'est un appareil de ce type qu'utilisèrent en 1923 MOUREU et DUFRAISSE, lors de leurs premières études de cinétique de l'autoxydation.

Dernièrement ont été mis au point deux nouveaux dispositifs, permettant de réaliser l'oxydation en présence d'oxygène pur, et à température, pression et volume constants.

Le premier consiste en un erlenmeyer surmonté d'un cylindre coulissant (56).

L'originalité du second, imaginé par SALVETTI, réside dans le fait que l'oxygène absorbé est automatiquement compensé à l'aide d'une cellule électrolytique à sulfate de cuivre, reliée électriquement à une cellule identique, qui dégage la même quantité d'oxygène dans une éprouvette graduée retournée sur une cuve à eau (39).

Il est à remarquer que, contrairement aux courbes d'évolution des peroxydes, celles d'absorption d'oxygène ne présentent pas de sommet, mais un palier en fin d'oxydation.

La mesure simultanée de l'oxygène absorbé et de l'indice de peroxyde offre un grand intérêt pour l'étude de la cinétique et des mécanismes d'action des

anti- et pro-oxygènes.

D.- Mesure de diverses caractéristiques physiques et chimiques

1. Physiques 1. pH

2. rH

3. point de fusion

4. variation de poids

5. constante diélectrique

6. tension superficielle et interfaciale

7. indice de réfraction

8. viscosité

9. spectre d'absorption

2. Chimiques 1. acidité

2. indice d'iode

3. indice de saponification

4. acides insolubles dans l'éther de pétrole et divers autres indices : Polenske, Kirchner, etc...

- - - - -

III. COMPARAISON DES METHODES DE MESURE

Compte tenu de nos conditions de travail et du fait que le contrôle devait se faire directement sur l'émulsion, nous avons mis à l'épreuve divers procédés, susceptibles de nous intéresser.

A.- Méthodes testées

I) La détermination des peroxydes

Actuellement, tous les procédés chimiques utilisés dosent l'oxygène "actif". Par conséquent, nous mesurons pratiquement la totalité des peroxydes.

Si l'on veut départager les diverses structures peroxydiques présentes, il faut, pour leur discrimination, recourir à l'emploi de méthodes physiques telles que celles citées plus haut : absorption dans l'infra-rouge; polarographie.

Quant à l'application pratique du dosage des peroxydes, quoique la rancidité - c.à.d. l'apparition d'arômes et de saveurs désagréables - se décèle déjà au cours de la période d'induction, il est reconnu que généralement la durée de ladite période représente une mesure de l'aptitude à la conservation (105)

de la matière grasse. Pour celles où ne se remarque pas semblable phase (cas des huiles végétales), c'est la pente de la courbe, ou encore, le temps nécessaire pour atteindre un indice déterminé, qui donne l'indication recherchée.

Nous avons essayé les deux principaux types de méthodes utilisées pour la détermination courante des peroxydes.

a.- par iodométrie :

I°) Méthode de Wheeler (57) (58) - Des essais de contrôle d'oxydation d'huile (à 70°C et 25°C sous U.V.) et d'émulsions (à 25°C avec et sans irradiation aux U.V.) telles quelles et en présence d'anti- et de pro-oxygènes, furent effectués.

Les échantillons étaient oxydés en plaques de Pétri.

Mais les déterminations n'étaient pas très précises et en faisant varier différents facteurs, nous pûmes constater que :

- la température d'agitation
- le temps d'agitation, ou plutôt de réaction
- le poids de la prise
- le pH
- la lumière

influaient et que, de là, devait provenir cette mauvaise reproductibilité.

Signalons cependant qu'au cours de nos essais, nous avons pu constater que :

- le β carotène est antioxygène sous U.V. (essai à 25°C.)
pro-oxygène à l'obscurité (essai à 70°C.)
- en présence d'oléate de cuivre, le β carotène est pro-oxygène (par rapport au témoin : cuivre) dans les deux cas : à l'obscurité et sous U.V.

L'effet de synergie est plus violent sous U.V.

Indices de peroxydes (en microgr. d'oxygène actif par gr. de matière grasse)

	à 70°C.(obscurité) <u>après 114 h.</u>	à 25°C.(sous U.V.) <u>après 216 h.</u>
1.- huile (T)	210	750
2.- (T)+0,05% env. β carotène	50	1150
3.- (T)+50 p.p.m. oléate de Cu	400	950
4.- (T)+oléate de Cu + β carotène	880	2100

Ces résultats rejoignent ceux de CHEVALLIER, BURY et MANUEL (59), effectués sur huile de palme.

2°) Méthode normalisée anglaise (60) - Aussi avons-nous été amenés par la suite à nous inspirer d'une autre méthode, où de telles perturbations ne sont plus à craindre. C'est la méthode unifiée française, avec laquelle nous descendons couramment au-dessous de 1-2% d'erreur.

Un flacon bouché à l'émeri d'environ 250 cc., préalablement séché, est rempli d'un gaz inerte, pur et sec (CO_2 - N_2). On introduit alors aussi rapidement que possible la prise d'essai d'huile définie par le tableau ci-après, en fonction des indices présumés, puis on ajoute 10 cc. de CHCl_3 (on dissout rapidement la matière grasse en agitant), enfin 15 cc. d'une solution de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ cristallisable et 1 cc. d'une solution aqueuse saturée de IK pur.

On bouche le flacon et on l'abandonne pendant 5' à l'abri de la lumière. Au bout de ce délai, on ajoute 75 cc. d' H_2O . On agite vigoureusement et on titre l'iode libéré avec une solution de thiosulfate

0.002 N pour les indices en-dessous de 100

0.01 N pour les indices au-dessus de 100 (en microgr. d'oxygène actif par gr. de matière grasse).

Parallèlement et simultanément, on effectue un essai témoin, ne comportant pas d'huile. L'indice donné par cet essai doit être nul. Observation : les réactifs utilisés (CHCl_3 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) doivent être préalablement privés d'oxygène par barbotage d'un gaz inerte, pur et sec.

Tableau des prises

Ip présumé	prises
0 à 150	2 gr. à 1,2 gr.
100 à 250	1,2 à 0.8
200 à 400	0.8 à 0.5
400 à 700	0.5 à 0.3

Personnellement, nous opérons en gros tubes à essais (22 x 155 mm.) de faible diamètre, afin d'offrir une surface libre moindre, l'injection de gaz inerte est continue pendant l'introduction des réactifs, et nous agitions vigoureusement le tube, celui-ci bouché. Le temps de réaction est porté à 20'.

Dans la série contrôlée se trouvent toujours deux "blancs" (témoins sans huile), l'un au début, l'autre à la fin.

Nous titrons avec de l'hyposulfite environ 0.001 N et, exceptionnellement, quand l'indice présumé est vraiment trop élevé, avec une solution 0.01 N

Nos prises varient de 0.5 à 1.5 gr., mais sont en principe toujours les mêmes lors d'une série donnée d'échantillons en cours d'oxydation.

Nous avons remarqué que la précision de nos dosages de peroxydes (toujours en double) dépendait de l'huile, et du système : dispersé ou pas.

Ainsi, l'erreur a en général été moindre avec l'huile de maïs et l'huile non émulsionnée.

b.- par colorimétrie

Nous avons utilisé la méthode de Chapman (61) au thiocyanate d'ammonium.

Une courbe d'étalonnage a d'abord été tracée, au moyen de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dilué, de manière à obtenir des concentrations en Fe^{+++} allant de 0.3 à 6 microgr./cc.

A condition de standardiser le poids de la prise, la précision est bonne (2%), mais les réactifs sont très sensibles; ils doivent être conservés soigneusement et renouvelés fréquemment. D'autre part, pour que la lecture puisse se faire au colorimètre, il faut que la proportion de phase aqueuse présente dans l'émulsion ne dépasse pas la limite de la solubilité dans le solvant benzène-méthanol, ce qui provoquerait une démixion.

2) Le dosage de l'aldéhyde épihydrique

Nous avons essayé la méthode de Pool et Prater (62), encore dénommée : test de Kreis quantitatif. La précision est bonne : une série de 10 dosages successifs sur un même échantillon de matière grasse nous donne une variation de densité optique de 0.56 à 0.58, ce qui est faible comme écart, vu le photomètre utilisé (Lumetron).

Comme il n'y a pas de relation linéaire entre la densité optique et la coloration obtenue, il importe que les quantités de matières grasses utilisées pour la réaction soient toujours les mêmes.

La remarque au sujet de la limite de solubilité est valable ici également.

3) L'analyse spectrométrique

Nous avons essayé divers solvants : hexane, cyclohexane, chloroforme et tracé des courbes spectrophotométriques d'huile de beurre telle quelle, d'huile oxydée à 70°C. et d'huile oxydée à 25°C. sous U.V.

La région la plus intéressante se situe pour nous entre 4.000 et 5.000 Å; c'est là que nous constatons entre huile oxydée et telle quelle les plus grandes différences; ces dernières correspondent à la destruction des pigments caroténoïdes, laquelle se situe toujours au début de l'oxydation,

avons-nous remarqué.

Aussi est-il possible de suivre ainsi l'oxydation d'une huile contenant du carotène.

Si nous nous sommes bornés seulement à cette région du spectre, c'est uniquement parce que nous envisagions le problème sous l'angle de la recherche d'un test pratique et rapide.

Il convient de faire remarquer que l'analyse de la totalité du spectre d'absorption (U.V. - visible - I.R.) d'une huile est intéressante et permet de suivre au cours de l'oxydation l'apparition ou la disparition de produits ou de liaisons chimiques (35), (40) à (44).

Ainsi que nous avons pu le constater nous-mêmes, la méthode est extrêmement sensible et rend parfaitement compte des modifications chimiques et structurales. (cf. même chapitre, B, essais comparatifs).

4) La mesure de l'absorption d'oxygène

Nous avons utilisé l'appareil de SALVETTI (39) en le modifiant légèrement pour en augmenter la précision.

Un essai à 80°C. donne satisfaction.

5) L'emploi de l'acide thiobarbiturique (T.B.A.)

Certains composés formés au cours de l'oxydation de la matière grasse peuvent réagir avec cet acide, pour donner des produits colorés en rouge, lesquels sont mesurés spectrophotométriquement à 5.300 Å.

La méthode est d'une bonne précision (2%) et semble surtout sensible dans les premiers stades de l'oxydation. Les résultats sont reproductibles.

Signalons toutefois que cette détermination semble plus longue que celle des peroxydes.

Le réactif doit être préparé fraîchement chaque jour; le poids de la prise et les temps indiqués doivent être fidèlement respectés, ceux-ci étant empiriques.

6) La mesure de diverses caractéristiques physiques et chimiques

Le recours à celles-ci était tentant, vu la facilité et la rapidité de l'examen.

En plus de l'analyse du spectre d'absorption (cf. plus haut : 3-), nous avons mesuré sur de l'huile de beurre telle quelle et oxydée :

- a) la tension superficielle
- b) l'indice de réfraction
- c) la résistance électrique
- d) le rH

- e) le pH
- f) l'acidité

Mais, en général, l'écart est trop faible; ou alors, l'eau dissoute ou les produits ajoutés, peuvent interférer.

Quant à l'examen par fluorescence à la lampe de Wood, cette dernière ne fait apparemment qu'intensifier la décoloration.

- - - - -

B.- Essais comparatifs de contrôles d'oxydation

En plus de la mesure de l'absorption d'oxygène, quatre méthodes semblent donc susceptibles de nous convenir. Ce sont : la détermination iodométrique et colorimétrique des peroxydes, la détection de l'aldéhyde épihydrique et l'analyse spectrophotométrique, avec, en particulier, le dosage des pigments caroténoïdes.

Encore fallait-il simultanément les mettre à l'épreuve d'un contrôle d'oxydation, en absence et en présence de anti- et pro-oxygènes.

C'est ce que nous avons fait en mettant 160 heures à l'étuve à 80°C., dans trois séries de plaques de Pétri, de l'huile de beurre

- n°1 - telle quelle
- n°2 - + oléate de cuivre (50 p.p.m.)
- n°3 - + gallate d'éthyle (250 p.p.m.)

A intervalles réguliers, des échantillons étaient prélevés et les quatre déterminations effectuées, simultanément.

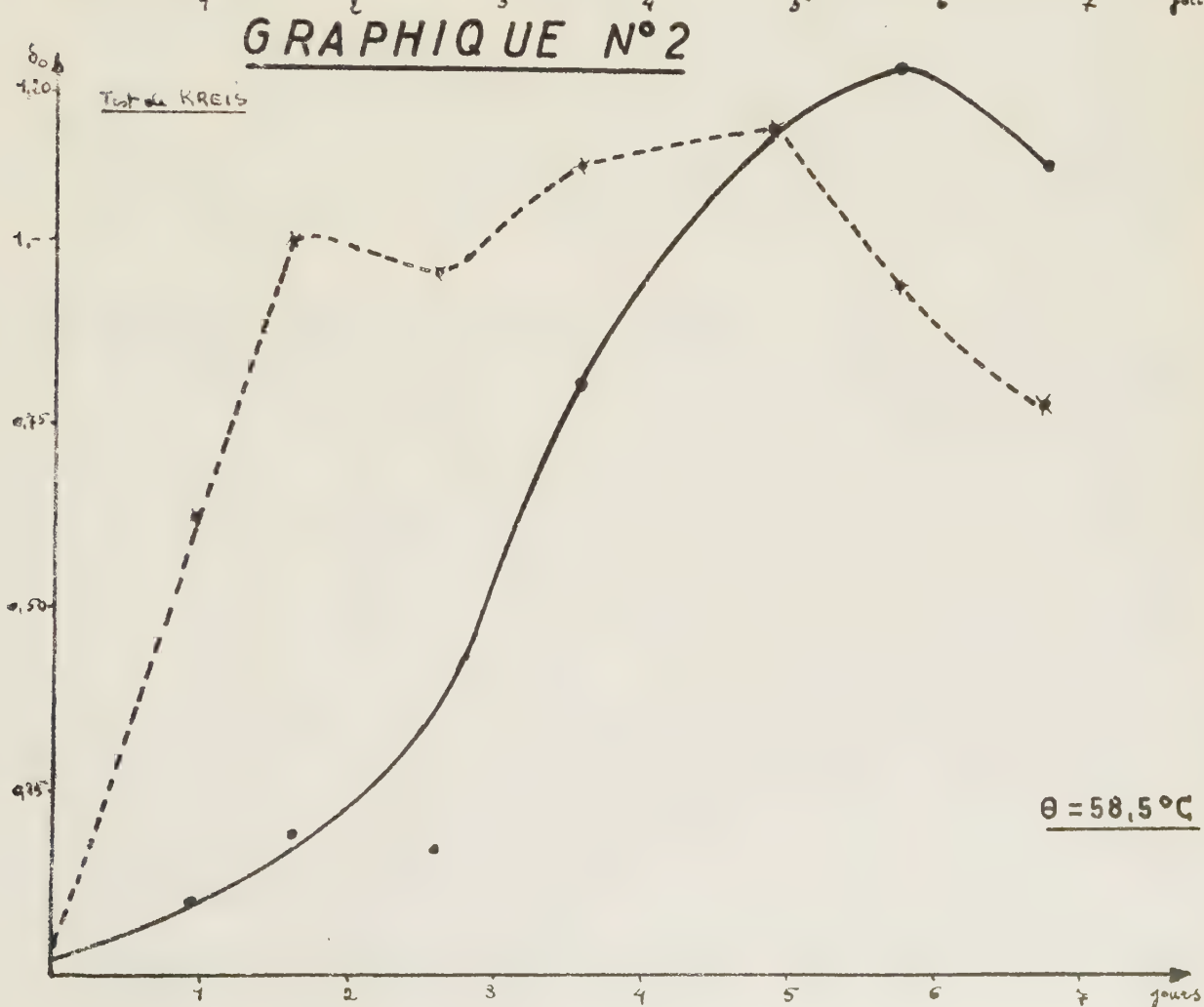
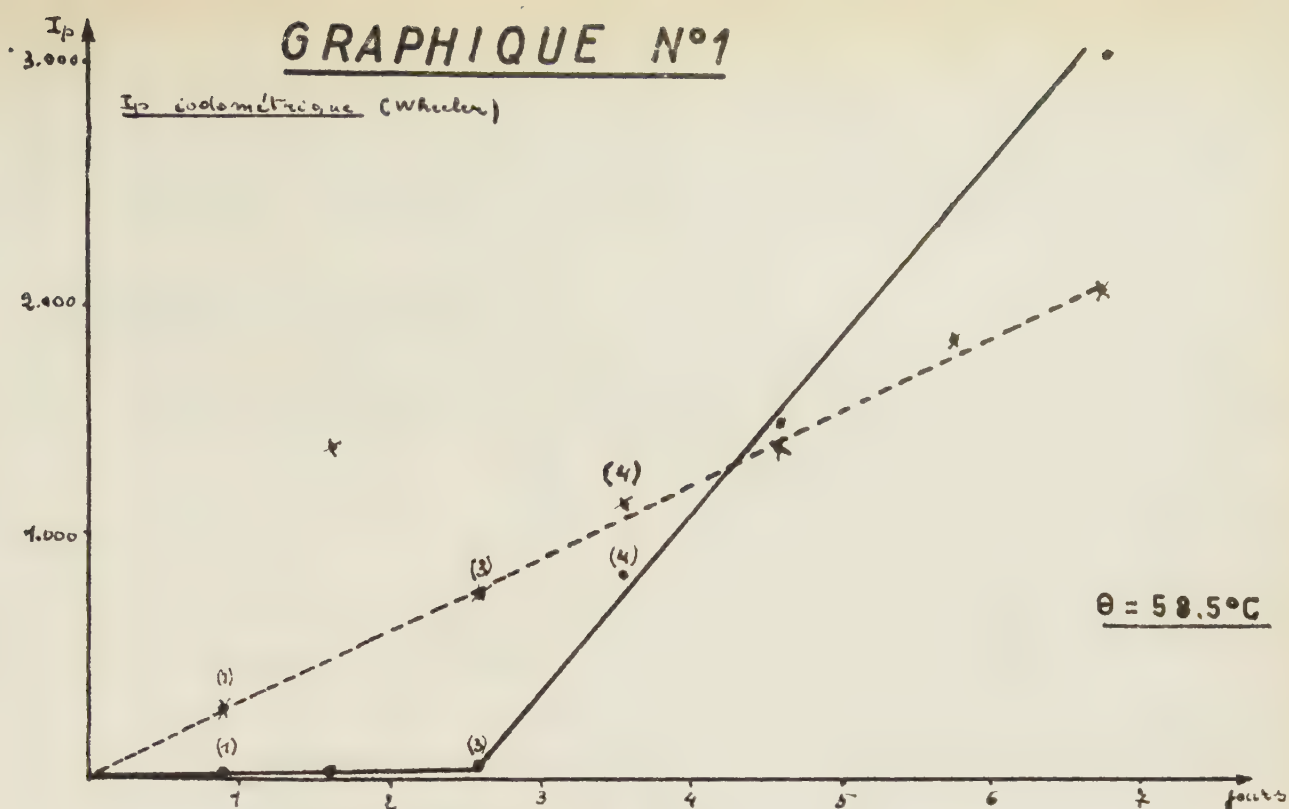
Soit après : 22 h. (1) - 38,5 h. (2) - 63,5 h. (3) - 86 h. (4)
110 h. (5) - 138 h. (6) - 162 h. (7)

RESULTATS

I°) Indice de peroxydes (exprimé en microgr. d'oxygène actif/gr. de matière grasse)

a.- iodométrique (WHEELER) - cf. graphique n° 1 -

	1	2	3	4	5	6	7
n°1	10	20	50	880	1520	2680	3090
n°2	300	(1400)	775	1160	1390	1880	2080
n°3	10	16	20	(25)	(30)	20	30



● — huile (n°1)
 * --- huile + crevée (n°2)

On constate l'imprécision, due principalement, avons-nous signalé, au type de méthode de détermination iodométrique des peroxydes. Autrement, dans l'ensemble, les résultats sont satisfaisants.

b.- colorométrie (CHAPMAN)

	I	2	3	4	5	6
n°1	17	96	160	850	690	690
n°2	750	800	880	945	720	850
n°3	29	17	104	40	465	304

On constate qu'un palier est atteint, entre $I_p = 800$ à 900 .

Ceci est dû au fait que nous avons opéré sur des quantités standard de matière grasse (0.8 gr.) : lorsque la teneur en peroxydes est forte, l'unité dans l'échelle des densités optiques est atteinte.

Il est possible de diminuer la quantité de la prise de contrôle, mais dans ce cas, l'imprécision apparaît également.

Par rapport au dosage iodométrique, le palier est plus rapidement atteint pour l'huile additionnée d'oléate de cuivre que pour l'huile telle quelle.

2°) Test de Kreis quantitatif (POOL et PRATER) - cf. graphique n°2 -

Les chiffres ci-dessus sont l'expression de la densité optique et les contrôles ont lieu sur une quantité standard de 1,5 gr. de matière grasse.

	1	2	3	4	5	6	7
n°1	0.100	0.195	0.170	0.800	1.150	1.240	1.050
n°2	0.620	1.000	0.950	1.100	1.150	0.940	0.780
n°3	0.055	0.075	0.095	0.200	0.250	0.140	0.135

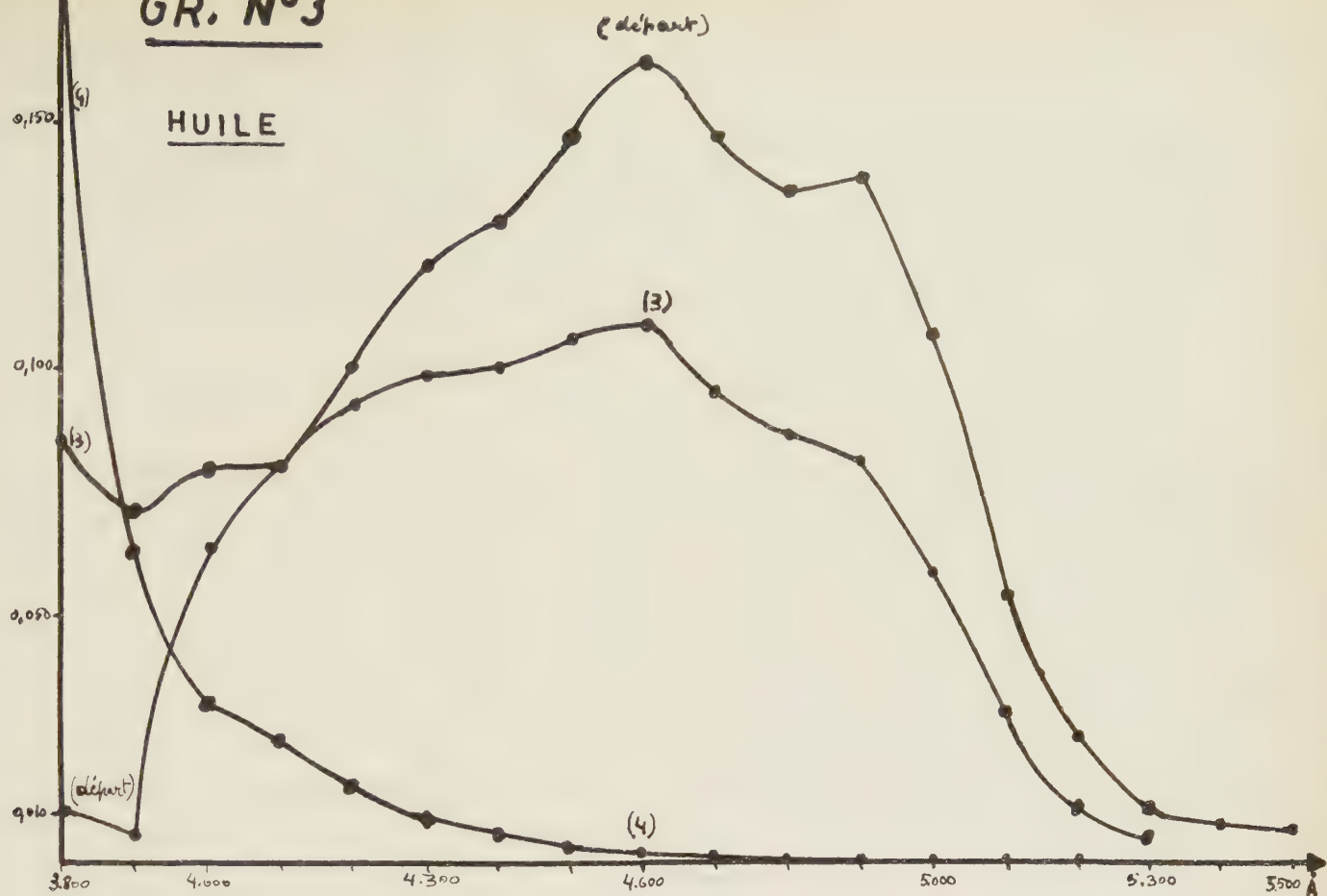
Ici également le palier est atteint, et comme il n'y a pas de relation linéaire entre la densité optique et la coloration obtenue, nous ne pouvons pas diminuer le poids de la prise.

Par rapport au dosage iodométrique, remarquons qu'ici également dans le cas de l'échantillon n°2 (huile + oléate de cuivre), la sensibilité est plus grande que pour l'huile témoin.

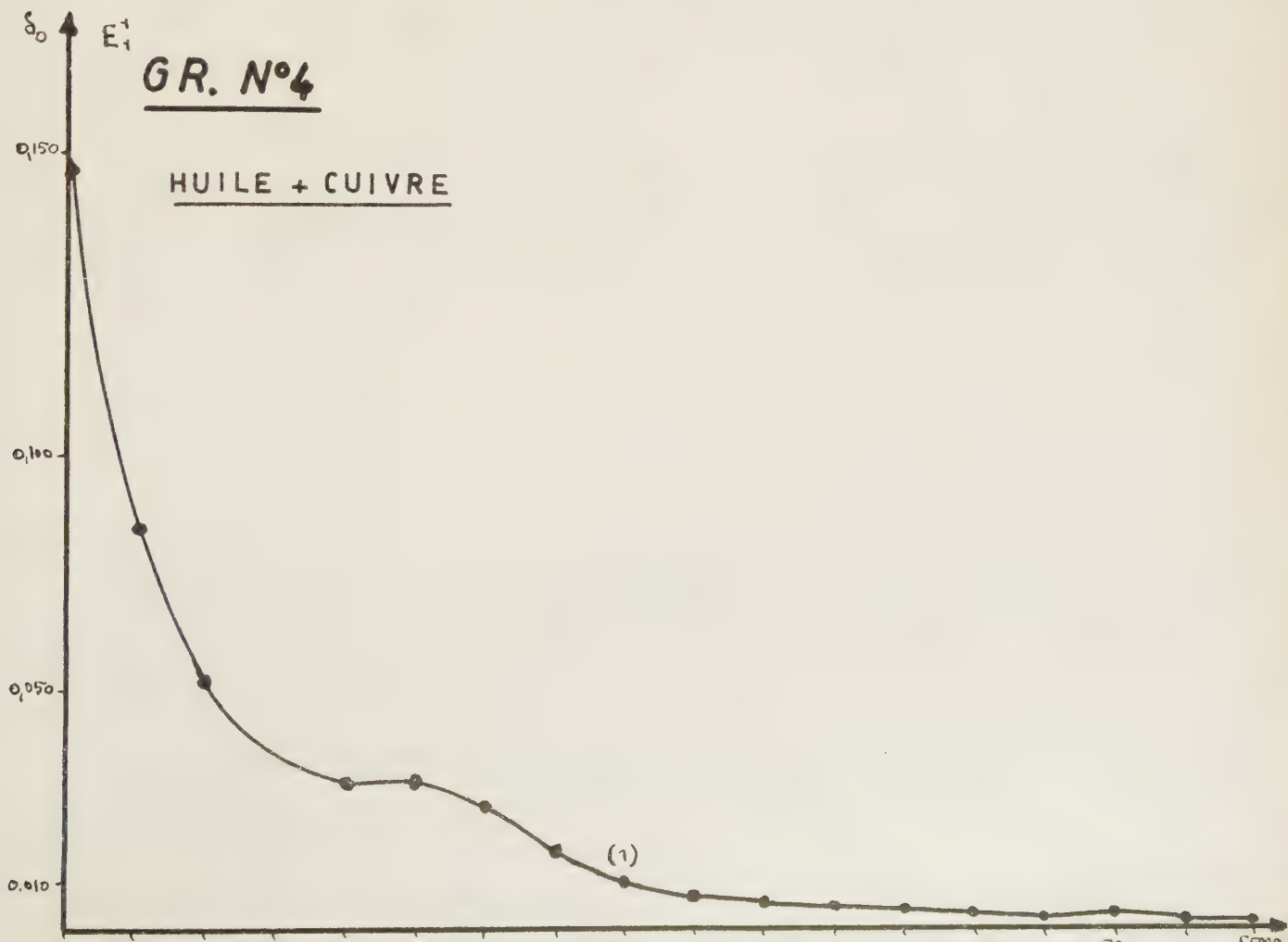
3°) Les pigments caroténoïdes

Toujours aux mêmes intervalles de temps, nous avons suivi entre 4.000 et 5.000 Å, leur destruction, laquelle est brutale et pratiquement totale au mo-

GR. N°3



GR. N°4



ment où la période d'induction est terminée (soit ici, après 65-70 h. environ : entre le 3ème. et le 4ème. contrôle).

Pratiquement, on peut se contenter de suivre la destruction du β carotène, qui représente 90% des pigments caroténoïdes de l'huile de beurre, et dont la bande d'absorption spécifique est variable suivant les solvants; mais le maximum se situe généralement aux environs de 4500-4600 Å.

Absorptions ($E_{1 \text{ cm.}}^{1 \text{ gr}\% \text{cc.}}$) à 4600 Å - solvant utilisé : chloroforme.

	départ	1	2	3	4	5	6	7
n°1	0.160	0.140	0.130	0.110	0.002	0.005	0.007	0.005
n°2	-	0.010	0.009	0.010	0.006	0.007	0.009	0.010
n°3	0.130	0.140	0.140	0.145	0.130	0.125	0.110	0.100

Nous constatons dans le cas de l'huile additionnée d'oléate de cuivre, une destruction pratiquement totale dès le premier contrôle (1), en accord d'ailleurs avec l'indice de peroxyde, lequel indique que la période d'induction est terminée (cf. 1°). - cf. graphique n° 3 -

La même relation entre la fin de la période d'induction et la destruction des caroténoïdes est enregistrée pour l'huile témoin (n° 1 - contrôles : 3 et 4).

La baisse constatée au départ de l'échantillon n°3 est vraisemblablement due au léger chauffage auquel nous avons soumis l'huile pour faciliter la dissolution du gallate d'éthyle. Les courbes d'absorption s'enchevêtrent, ce qui est vraisemblablement dû à des isomérisations de caroténoïdes.

- - - - -

CONCLUSIONS

1°) L'indice de peroxyde colorimétrique et le Test de Kreis sont valables et surtout très sensibles au début de l'oxydation, principalement vis-à-vis de l'huile additionnée d'oléate de cuivre.

2°) C'est l'indice de peroxyde iodométrique qui donne le plus de satisfaction lorsqu'il s'agit de suivre des oxydations plus poussées.

3°) C'est un fait connu que le cuivre est cause de la destruction des

pigments caroténoïdes : la preuve nous en est encore donnée.

4°) Le dosage du carotène permet de suivre l'oxydation pendant la période d'induction.

L'analyse spectrophotométrique semble très intéressante par suite de sa grande sensibilité.

- - - - -

C O N C L U S I O N

A. - Trois méthodes nous donnent satisfaction pour contrôler l'évolution de l'autoxydation d'une matière grasse.

I. Pour l'analyse courante

- Indice de peroxyde iodométrique

II. Pour l'étude de la cinétique

- Mesure de l'absorption d'oxygène (couplée avec I)
- Analyse spectrométrique

B. - La détection de faibles oxydations, au cours de la période d'induction, peut se faire par les quatre méthodes suivantes :

- Dosage spectrophotométrique des pigments caroténoïdes
- Test de Kreis quantitatif
- Indice de peroxyde colorimétrique
- Test à l'acide thiobarbiturique.

- - - - -

CHAPITRE III

M E T H O D E S D ' O X Y D A T I O N

La vitesse d'oxydation de l'huile de beurre est faible (à 25°C. : 5 à 7 mois).

Aussi avons-nous été dans l'obligation d'essayer diverses méthodes et également d'en imaginer, vu notre cas particulier (émulsion).

On se trouve d'autre part placé devant le dilemme suivant :

- mettre en route peu d'essais et attendre d'avoir les résultats de ceux-ci avant la mise en route d'autres, une fois les conclusions tirées.

Les délais cités plus haut rendent impossible, pour une thèse, l'adoption d'une telle solution, pourtant logique.

- examiner au départ toutes les hypothèses possibles au sujet d'un problème donné et mettre autant d'expériences en route.

Mais ce système conduit à une méthode de travail systématique, très absorbant et très peu rentable.

Cet état de choses nous amène tout naturellement à essayer ou à imaginer des tests accélérés, les autres constituant alors de simples vérifications.

Encore faut-il que ces tests rapides soient valables.

Nous retenons, parmi les divers procédés, les suivants :

I. OXYDATION EN PLAQUES DE PETRI

Certains de nos essais ont été effectués sur huile telle quelle, ce qui ne pose pas de problème particulier.

En émulsion, il en est tout autre : d'abord, nous ne pouvons dépasser la

température de 25°C. (cas de l'huile de beurre), autrement, nous provoquerions la rupture de la dispersion.

Et quoique cette façon d'opérer paraisse très simple, elle réserve en pratique pas mal de surprises, d'autant plus désagréables qu'on s'en aperçoit généralement 6 mois seulement après la mise en route des essais, lesquels prennent 4 à 10 mois, suivant les circonstances.

Nous nous sommes ainsi aperçus du rôle très important que jouent les facteurs suivants :

- rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$: l'épaisseur de la couche d'émulsion doit être identique en tous endroits de la plaque;
- présence de traces infimes de métaux lourds, ce qui nécessite du verre spécial (Pyrex ou mieux, Quartz), un nettoyage rigoureux de la verrerie et l'emploi d'eau bi- ou tri-distillée (0.3 p.p.m. de Cu^{++} peuvent notablement influencer);
- évaporation de la phase aqueuse, ce qui nous a amenés à travailler en atmosphère pratiquement saturée d'eau.

L'oxydation d'émulsions en plaques de Pétri est malgré tout hétérogène (imprécision), et ceci provient :

- du verre : son alcalinité, les métaux lourds présents, les molécules d'oxygène dissoutes -irrégulièrement- à sa surface;
- de la cinétique différente de l'oxydation suivant que l'on a affaire à de l'huile solide cristallisée ou à de l'huile liquide, ou surfondue (non cristallisée). Les points de fusion des glycérides trisaturés et triinsaturés, p.ex., ne sont pas les mêmes et de légères variations de température à l'intérieur de l'étuve (surtout l'été) peuvent jouer un rôle en provoquant des fusions et des solidifications parmi les triglycérides présents;
- de l'hétérogénéité même de l'émulsion (diamètre des particules);
- de l'hétérogénéité de l'évaporation, laquelle est liée au facteur précédent.

Ces affirmations sont en tous points exactes, ainsi que nous l'ont montré nos essais d'oxydation (cf. - 3ème. partie, chap. III

- 3ème. partie, chap. II
- 2ème. partie, chap. IV, I, C
- 2ème. partie, chap. III, I, A; ci-après)

La mise en plaques des émulsions doit donc être très soignée et entourée de précautions spéciales :

- l'eau utilisée doit être bi- ou tri-distillée;
- le nettoyage de la verrerie doit être particulièrement soigné et suivi d'un trempage d'au moins 48 h. dans du mélange sulfo-chromique, pour se terminer par un abondant rinçage à l'eau tridistillée et un séchage dans une étuve individuelle;
- il faut veiller à réaliser une émulsion aussi homogène que possible;
- le rapport $\frac{S}{V}$ doit être rigoureusement constant, d'où
 - pesée de la quantité d'émulsion utilisée
 - emploi de plaques de Pétri (si possible Pyrex) à fond plat
 - refroidissement de l'émulsion, en plaques, sur un support dont l'horizontalité aura été vérifiée avec un niveau d'eau.
- vu nos observations sur l'action possible du froid (cf. 3ème. partie, A, chap. I) l'émulsion doit être figée, en adoptant un temps standard le plus court possible, en frigo (+ 5°C.) et non en freezer (- 20°C.);
- les prélèvements en vue du contrôle doivent être standard (poids de la prise identiques et, si possible, les mêmes intervalles de temps).

Personnellement, nous avons opéré avec 25,5 gr. ($\pm$ 0,25 gr.) dans des plaques de Pétri d'un diamètre égal à 10 cm., ce qui équivaut à une épaisseur de couche 3,5 mm. environ.

Voici à présent les divers modes d'oxydation utilisés pour nos émulsions en plaques.

A. En étuve à 25°

L'hétérogénéité de l'oxydation nous a conduit à vérifier si une évaporation notable de la phase aqueuse ne se produisait pas, ce qui provoque des concentrations locales des produits présents dans la phase dispersée.

Effectivement, une émulsion d'huile de beurre, dont la concentration en eau était de 15% au départ, voyait celle-ci abaissée à 5,4% après 9 semaines. (dosage de l'eau par la méthode au chlorure d'acétyle -(63)).

Le seul remède consistait à travailler en atmosphère saturée d'eau, et après divers essais, nous avons adopté un montage qui nous a donné satisfaction : à partir d'une petite pompe à faible débit, du type employé en pisciculture, l'air passe par un serpentin, puis barbote successivement dans deux flacons de Wulf remplis d'eau distillée, le tout étant disposé dans un bain-marie réglé vers 25-26°C. L'air ainsi saturé d'eau à la température voulue, est introduit à l'intérieur de l'étuve par les bouches d'aération inférieures. Les conduites (tubes de verre) sont bien entendu isolées (ouate) et une purge est prévue (tube en T). En plus, deux cristallisoirs remplis d'eau distillée sont placés au fond de l'étuve.

Ainsi, le degré hygrométrique moyen est égal à 90-95%, et depuis l'adoption de ce montage, nous avons constaté une hétérogénéité d'oxydation beaucoup moins conséquente. Toutefois, l'évaporation, quoique moindre, subsiste.

Il est indispensable que l'étuve soit entièrement métallique, à cause des infections, très faciles dans ces conditions.

B. En étuve étanche, à 25°C, sous U.V. et O₂

Sous l'influence des rayons ultra-violet et de l'ozone, le mécanisme risque d'être différent, mais en plus de sa rapidité, ce test offre l'avantage de ne pas exiger d'antiseptique, par suite de l'action germicide des rayons ultra-violet (U.V.).

Aussi avons-nous effectué des essais d'oxydation dans ces conditions.

Avec une lampe de 20 à 40 Watts, nous avons pu enregistrer des résultats. L'action catalytique des U.V. est nette, mais des catalyses inverses se manifestent pour certaines substances : ainsi, le β carotène est pro-oxygène sous U.V. et antioxygène si l'oxydation a lieu à l'abri de la lumière (essais sur huile de beurre).

D'autre part, une série d'essais avec une lampe de 125 Watts montre que toutes les courbes sont pratiquement semblables : l'effet catalytique des U.V. doit ici être tellement fort qu'il doit masquer l'action des autres agents. Nous remarquons également, dès le départ, des indices de peroxyde élevés : il est fort possible que la cause en est due à une dissolution d'ozone dans la matière grasse, ce qui fausse la mesure : en effet, O₃ oxyde également

l'iodure en iode.

Ces diverses constatations nous ont incités à abandonner la méthode comme test rapide.

C. Emploi de lait entier déshydraté

L'appareil utilisé pour la fabrication de la poudre de lait était le "NIRO" (type : laboratoire), avec lequel la déshydratation est obtenue par pulvérisation dans un courant d'air chaud, la poudre étant recueillie par l'intermédiaire d'un cyclone.

On obtient une dispersion d'huile sur matière sèche, donc du type inverse; mais l'intérêt réside ici dans le fait que l'on peut monter plus haut en température, sans risque de rupture d'émulsion, ce qui permet donc des tests rapides.

Cependant, à l'usage, nous nous sommes aperçus des difficultés de nettoyage rigoureux et d'opération dans des conditions absolument standard. D'autre part, ici, nous devons travailler obligatoirement sur du lait, produit chimiquement très complexe et nous contenter, soit d'additionner certaines substances, soit de faire subir au lait, avant déshydratation, certains traitements.

L'appareil ne répond donc pas du tout à nos exigences et ne peut servir qu'à des applications et à des essais techniques semi-industriels.

Aussi, avons-nous abandonné cette méthode.

II. Appareil de SWIFT modifié

Le test de SWIFT, encore dénommé "méthode d'absorption active d'oxygène" est très connu (31) (64). Aussi, nous ne le décrivons pas.

Lors de nos premiers essais sur huile non émulsionnée, nous l'avons utilisé puis abandonné, vu son imprécision et sa mauvaise reproductibilité.

L'oxydation, qui a lieu à 98°C., est considérablement affectée par la moindre variation de la température ou du régime de barbotage. D'autre part, de la façon dont il est conçu, l'essai ne se fait pas rapport à un témoin.

Ayant l'appareillage à notre disposition, nous avons imaginé avec celui-ci un test accéléré, pouvant se faire sur huile émulsionnée.

La modification est d'ailleurs de peu d'importance, facile à réaliser et au fond très simple.

Le barbotage de l'air dans les tubes permet, lorsqu'on y introduit en plus de l'huile, une phase aqueuse, de réaliser approximativement une émulsion du type E/H, et ce, à haute température. La dispersion n'est pas homogène : des particules aqueuses d'un diamètre de l'ordre du mm. s'aperçoivent, mais nous constaterons par la suite que le test est valable et que ce continuel brassage des phases aqueuses et lipidiques aide le système à se rapprocher de l'équilibre, lequel semble très long à s'établir.

Le montage est identique à celui de l'appareil de SWIFT, mais il n'y a pas de piège à H_2SO_4 et la moitié des tubes, remplis d'eau distillée, servent à saturer d'eau l'air qui barbote dans la seconde moitié des tubes, où se trouvent les systèmes eau/huile. Les tubes sont donc couplés en série, le capillaire étant placé entre le collecteur et les tubes saturateurs d'eau.

Le chauffage est électrique, et un thermomètre à contact règle, à la température voulue, l'eau du bain extérieur.

C'est le montage qui s'est révélé le plus satisfaisant.

Ici, chaque tube équivaut à un essai d'oxydation. A intervalles réguliers, on arrête pendant 1 minute le barbotage - ce qui, à cette température, suffit pour rompre l'émulsion - et l'on prélève des quantités identiques de matière grasse que l'on contrôle immédiatement par dosage des peroxydes. Un des six tubes sert toujours de témoin.

Inutile de dire qu'il faut veiller à ce que les volumes d'eau et d'eau + huile soient identiques, respectivement dans la première et la seconde série de tubes, si l'on veut que le débit soit le même.

Avec l'huile de beurre, la phase de latence à 100°C. est de l'ordre de 15 à 18 h. Aussi, pour que nos essais d'oxydation puissent être terminés en une journée, avons-nous choisi l'huile de maïs.

Pour cette dernière, nous avons cherché la température la plus basse qui soit compatible avec une oxydation suffisante et après deux essais à 70°C. et 80°C., nous avons fini par adopter la température de 85°C., avec laquelle nous

atteignons après 6 heures un indice de peroxydes (exprimé en microgr. d'oxygène actif par gr. de matière grasse) compris entre 100 et 200, suivant l'huile et son indice au départ.

Nous avons d'ailleurs pu remarquer à cette occasion que le Q_{IO} , généralement égal à 2 environ, est ici beaucoup plus élevé.

Ce test rapide n'est pas d'une précision extrême : d'après nos nombreux essais, nous voyons qu'il faut, normalement, prévoir une éventuelle erreur de ± 2 à 3%, mais le grand intérêt de ce procédé réside dans le fait que nous possédons enfin une méthode d'oxydation rapide pour nos investigations, et que ce test est généralement valable (il faut évidemment prévoir le cas de réactions pouvant se produire à 85°C., et qui n'ont pas lieu à température ambiante).

III. Nouvel appareil de mesure de l'absorption d'oxygène

En plus de l'appareil de SALVETTI, que nous avons cité au chapitre précédent (chap. II, III, A, 4), nous avons imaginé un nouvel appareil de mesure.

La réaction se passe ici à pression et à volume constants, et d'autre part, elle peut se faire avec de l'oxygène pur ou dilué (air p.ex.). C'est ce qui en fait tout l'intérêt, en plus de sa simplicité : une enceinte où l'on place la plaque de Pétri avec la matière grasse à oxyder, est reliée à un flacon de Mariotte et l'absorption d'oxygène est mesurée par pesée de l'eau aspirée.

L'évaporation de l'eau, et la solubilité de l'oxygène dans celle-ci introduisent une certaine erreur, mais d'autre part, on a l'avantage de pouvoir travailler en atmosphère saturée d'eau.

La tension de vapeur exercée par l'eau provoque une surpression qui nécessite un réglage spécial.

L'appareil est très sensible aux moindres pressions ou dépressions. Aussi la température ambiante doit-elle être rigoureusement constante. Il serait souhaitable que l'étuve elle-même soit placée dans une chambre thermostatique.

La bonne marche de l'appareil dépend également du soin apporté aux rodages.

Signalons également l'intérêt qu'offre au point de vue de l'étude de la cinétique, la possibilité de contrôler simultanément sur le même échantillon, l'absorption d'oxygène et, p.ex., l'indice de peroxyde.

CONCLUSION

=====

Deux procédés sont retenus :

L'emploi conjugué des deux méthodes d'autoxydation mises au point

- I.- à haute température : test de SWIFT modifié
(méthode rapide convenant pour l'investigation)
- 2.- à basse température : oxydation en plaques de Pétri
(méthode lente, convenant pour la vérification)

peut permettre, en émulsion, la résolution logique, pratique et rapide d'un problème donné.

- - - - -

Pour l'étude de la cinétique, l'on adoptera, conjointement avec l'oxydation en plaques de Pétri :

l'appareil de mesure de l'absorption d'oxygène.

x

x

x

CHAPITRE IV

L'ÉMULSIONNANT ET L'ANTISEPTIQUE

I. L'ÉMULSIONNANT

La stabilisation physique et biologique de la dispersion rend nécessaire la recherche préalable d'un émulsionnant et d'un antiseptique à la fois actifs et sans action sur l'évolution de l'autoxydation de la phase lipidique.

Ces agents devront, d'autre part, n'être pas susceptibles de réagir avec les produits présents dans les 2 phases.

Références générales : (II) à (I7), (65) à (70).

A.- Choix du type

Le pouvoir émulsionnant d'une substance est l'aptitude de celle-ci à promouvoir la dispersion et la suspension- sous forme de globules - d'un liquide dans un autre liquide, non miscible avec le premier et constituant la phase continue.

Les émulsionnants, avons-nous dit (cf. chap. I) sont des abaisseurs de tension interfaciale, donc des mouillants ou des adjuvants de ces derniers. Mais cette propriété ne suffit pas : les acides gras supérieurs, p.ex., qui la possèdent, sont de mauvais agents dispersants.

En plus, la molécule de ces corps - asymétrique - doit présenter vis-à-vis des deux phases un certain équilibre d'affinité entre les groupes polaire et non polaire.

Souvent, la phase continue concordera avec la prédominance de l'un d'eux; p.ex. les acides ou alcools gras supérieurs, estérifiés par un certain nombre n de molécules d'oxyde d'éthylène, auront, suivant ce nombre, plutôt tendance

à promouvoir soit l'un soit l'autre des deux types possibles d'émulsion :

E/H, si n = petit - soit : prédominance du groupe non polaire; phase continue :
huile (= liquide non polaire)

H/E, si n = grand - soit : prédominance du groupe polaire; phase continue :
eau (= liquide polaire)

Il ne faut cependant pas généraliser, car pas mal de facteurs physiques et chimiques entrent en jeu, et d'autre part, le type même de l'émulsionnant a de l'importance. Il faut aussi reconnaître qu'au point où en sont nos connaissances actuelles, son action n'est pas toujours clairement définie.

On distingue parmi les agents dispersants quatre types :

- 1° non ionique : ex. cholesterol; esters d'alcools gras supérieurs
- 2° anionique : ex. savons alcalins et métalliques; dérivés sulfonés
- 3° cationique : ex. ammoniums quaternaires
- 4° amphotère : ex. protéines, phosphatides

Les agents anion-actifs et cation-actifs ne sont stables et surtout efficaces respectivement qu'en pH alcalin et acide. De plus, ils sont incompatibles et se détruisent mutuellement.

Les agents amphotères sont efficaces en pH alcalin et acide, mais seulement à condition de se trouver suffisamment éloignés du point isoélectrique. De plus, ils sont en général aisément décomposés par hydrolyse et, d'autre part, les bons émulsionnants sont habituellement des molécules naturelles complexes.

Les agents non ioniques sont en principe compatibles avec tous les autres et le pH est sans action. Toutefois, il faut prévoir d'éventuelles réactions chimiques possibles : p.ex., estérification d'une fonction alcool par un acide ou saponification d'un ester.

A la suite de cet examen général des émulsionnants, nous constatons que nous avons intérêt à choisir un agent non ionique.

En effet, celui-ci risque beaucoup moins d'avoir une influence sur le cours de l'oxydation de la matière grasse, vu le caractère non ionique de la molécule; des interactions avec les autres ions présents sont moins à craindre, et nous pouvons faire varier le pH en toute sécurité.

Toujours pour le même motif, une molécule simple ne comportant pas de cycle, ni d'éléments comme p.ex. les halogènes, est indispensable.

Compte tenu de ces diverses considérations, notre choix s'est porté sur les alcools ou acides gras saturés, auxquels on accolera un certain nombre de

molécules d'oxyde d'éthylène de manière à réaliser l'équilibre d'affinité voulu.

Comme nous voulons obtenir une émulsion du type "eau dans huile", nous arrêterons la condensation au moment où le produit commencera à devenir légèrement soluble dans l'eau, ce qui correspond, pour l'alcool stéarique, à la fixation de 7 à 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Nous avons jeté notre dévolu sur un alcool ou acide gras supérieur (en C_{18}), parce que, si la chaîne hydrocarbonée est trop courte, elle n'est pas suffisamment hydrophobe, et au lieu d'un émulsionnant, nous aurions simplement obtenu un abaisseur de tension superficielle.

Une notable longueur moléculaire est d'ailleurs souhaitable, car elle est favorable à la stabilisation de l'émulsion par suite du rôle de soudure plus efficace joué à l'interface, et du temps de relaxation plus élevé (temps de destruction ou reformation de la membrane après un choc).

On est limité dans cette voie par la matière première, et aussi parce que, finalement, de trop longues chaînes (de même que de trop fortes concentrations) rendent difficile l'obtention de particules de très fortes courbures.

La concentration optimum en émulsionnant est généralement de l'ordre de quelques dixièmes de %.

Signalons que, même avec les agents non-ioniques, la particule, neutre au total, a sa surface externe ("membrane") électrisée par suite de l'orientation et la concentration des molécules à l'interface.

La différence réside ici dans le fait que les molécules ne sont jamais dissociées.

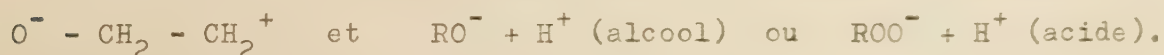
B.- Synthèse

Quatre fabrications ont été effectuées, avec fixations respectives de 5.65 - 6.6 - 9.15 et 15.1 moles.

L'acide ou alcool stéarique sont d'abord distillés sous vide en vue de leur purification (principalement par crainte de traces de métaux lourds).

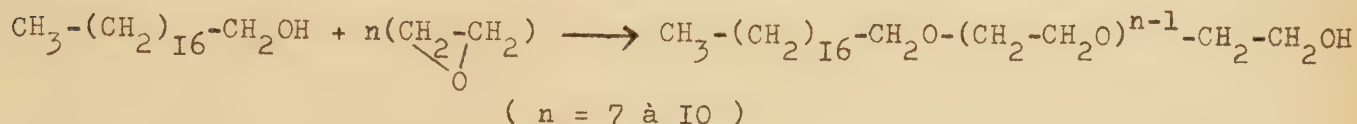
On introduit une quantité déterminée du distillat dans un ballon tricol taré, que l'on chauffe, tout en y faisant barboter l'oxyde d'éthylène, lequel est gazeux ($\theta_{eb}^{\circ}C : 10,7$) à température ambiante.

La réaction s'explique aisément par les ionisations faciles :



La polymérisation en chaîne se suit par variation du poids, lequel doit approximativement doubler dans notre cas.

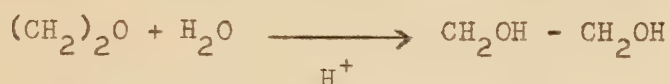
Nous avons opéré avec l'alcool, en présence de 1% de soude caustique (p.a.) comme catalyseur. Le chauffage doit se poursuivre environ 6 heures à 170-190°.



Le catalyseur est nécessaire : de vaines tentatives, à température encore plus élevée, nous l'ont démontré.

L'acide stéarique, dans les mêmes conditions, ne se combine pas : il faut utiliser, non pas l'oxyde d'éthylène tel quel, mais sous forme de conglomerats d'un poids moléculaire déterminé (400-450 p.ex.), et on préconise, dans ce cas, l'emploi d'étain en poudre, comme catalyseur. Son élimination peut se faire par chauffage du produit un peu au-dessus du point de fusion de Sn ($\theta_f^\circ\text{C}$: 231.9).

L'oxyde d'éthylène est inflammable; aussi, faut-il veiller à capter les gaz n'ayant pas réagi : ceux-ci se combinent facilement à l'eau, en présence d'un peu d'acide sulfurique, par simple barbotage. Le produit de réaction est le glycol :



Purification

Après dégazage dans l'étuve, sous vide à 80° C., l'émulsionnant est neutralisé par la quantité calculée (+ un léger excès) d'acide chlorhydrique. Le NaCl est insolubilisé par ajout d'éther ordinaire; puis on additionne un peu de Na_2CO_3 pour prévenir un éventuel excès, même minime, d'HCl; on sèche ensuite par Na_2SO_4 anhydre et on filtre. On vérifie

- l'absence d'ions Cl^- par AgNO_3
- la neutralité au papier universel Merck.

Finalement, on distille l'éther au bain-marie et on termine en séchant sous vide vers 80°C.

L'émulsionnant ainsi préparé présente les caractéristiques suivantes :

- solide à température ambiante
- certaine plasticité (cf. structure moléculaire)
- P.M. moyen : 700 environ (alcool stéarique : 280,5)

- θ_f °C : 37 à 39 environ (alcool stéarique : 59) - fonction du nombre de moles de $(CH_2)_2O$ fixées
- couleur : blanchâtre.

C.- Tests d'émulsification

Nous avons choisi l'examen microscopique de la répartition des globules de la phase dispersée.

Nous opérons en plongeant la tête d'agitation de l'ULTRA TURRAX dans un bécher de 100 cc. où se trouvent l'huile de beurre et l'eau en proportion voulue (15% d'eau).

Un minimum de 60 cc. est nécessaire.

I.- examen d'un beurre

C'est un beurre courant, de bonne qualité, à marque de contrôle

- majorité : I-2
- assez souvent : 5-8 (diamètres en microns)
- maximum : I2

2.- réalisation d'une émulsion sans stabilisant

A partir d'huile de beurre et d'eau distillées.

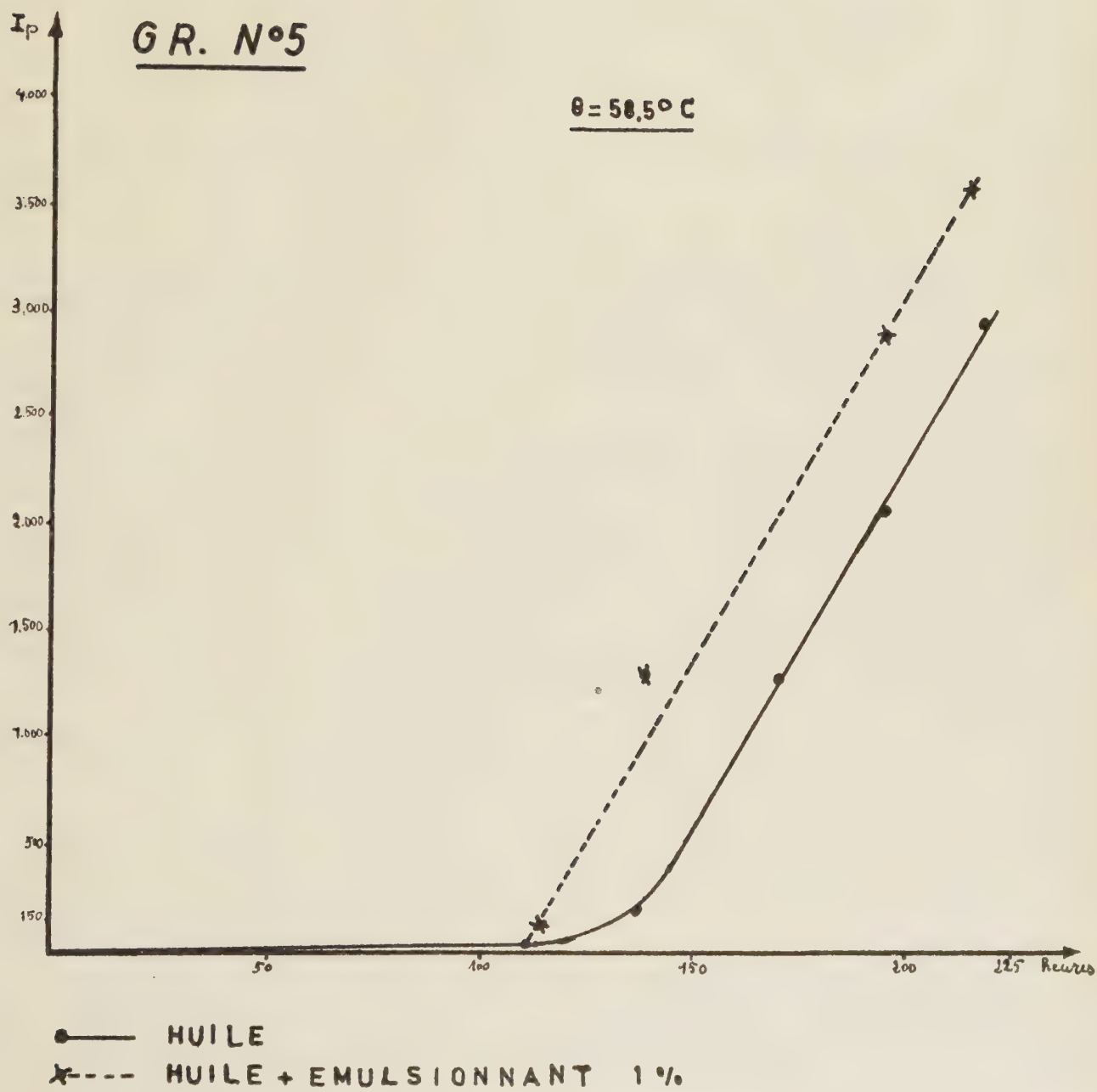
Des essais préliminaires montrent que le "Turmix" ne convient pas, tandis que l' "Ultra-Turrax" donne satisfaction.

Encore fallait-il, avec cet appareil, rechercher la méthode nous permettant d'obtenir la dispersion la plus fine.

Une série d'essais montre qu'il est inutile d'agiter longuement : on aboutit à une limite de division (en moyenne 25 microns pour les plus grands globules), probablement due à l'échauffement. La meilleure façon d'opérer consiste à travailler près du point de fusion de la matière grasse pendant 2 à 3 minutes, ce que l'on réalise en plaçant le mélange dans un bécher plongé dans un bain d'eau + glace, et on règle la vitesse de rotation de l'agitateur, de façon à garder la température voulue approximativement constante.

L'émulsion est ensuite figée par refroidissement.

La répartition des globules est la suivante :



- majorité : 1-2
- assez souvent : 5-8 (diamètres en microns)
- parfois : 20-30

3.- Essais avec l'émulsionnant préparé

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais l'huile de beurre contient cette fois-ci 0.1% d'émulsionnant.

- majorité : 1
- assez souvent : 3-5 (diamètres en microns)
- exceptionnellement : 15-20

L'essai est donc satisfaisant et la dispersion en elle-même ne pose pas de problème.

D.- Tests de neutralité vis-à-vis de l'oxydation de la matière grasse

Il reste encore à contrôler ce point important avant de pouvoir clore ce chapitre.

Ce que nous faisons en mettant à oxyder 220 h. à 58,5° C. en plaques de Pétri à l'abri de la lumière, de l'huile de beurre telle quelle et contenant 1% de l'émulsionnant préparé : le tracé des courbes d'altération (contrôle par indice de peroxyde iodométrique), montre que ce dernier a un léger effet pro-oxygène, mais vu qu'il a été testé à une concentration dix fois plus grande que celle nécessaire, la différence est négligeable. (cf. graphique n° 5).

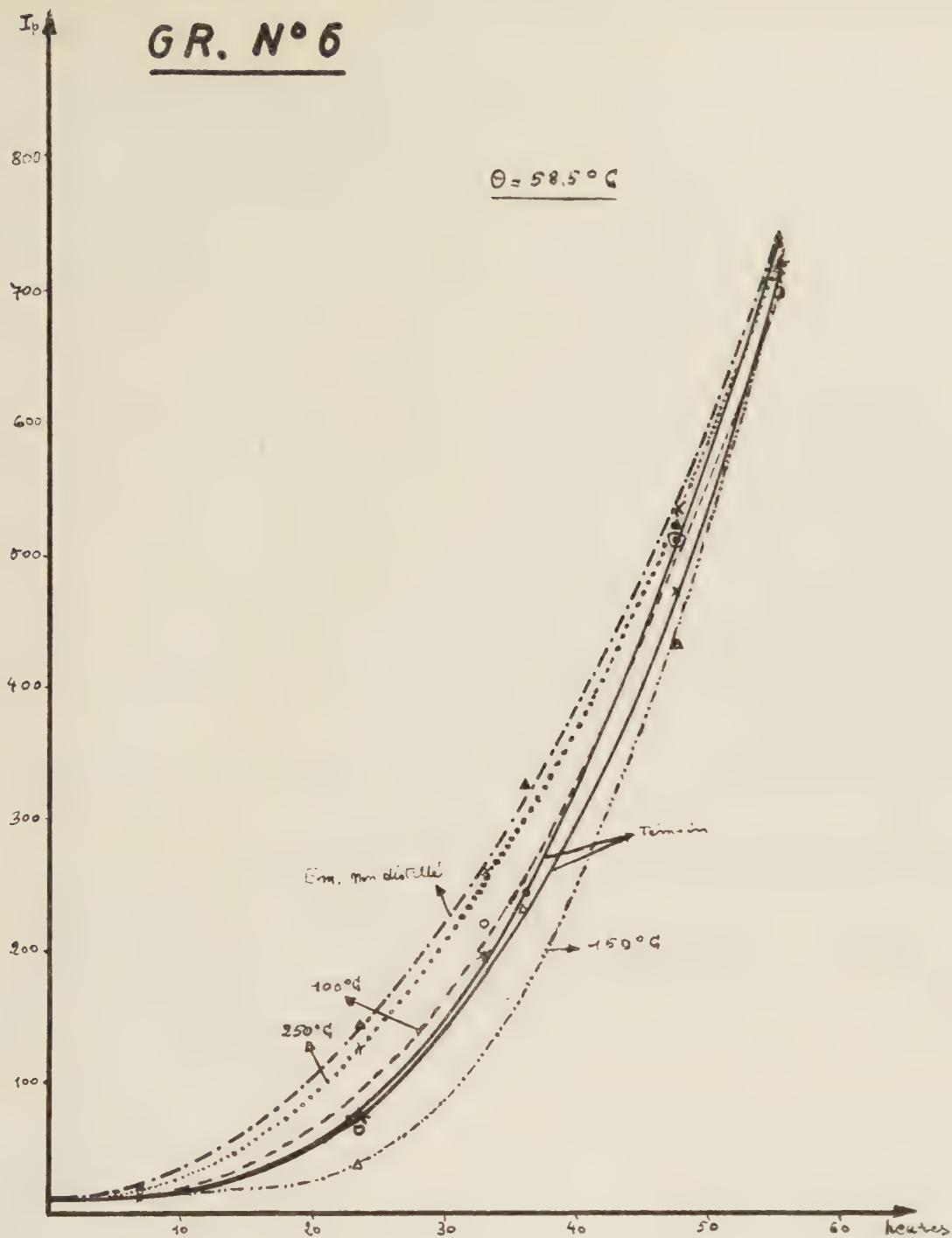
À tout hasard, nous avons également testé le même émulsionnant, mais commercial. Il s'est révélé moins bon que le nôtre, du moins pour l'usage que nous lui destinions : son action pro-oxygène était beaucoup plus élevée.

Pour nous entourer de toutes les précautions possibles, il valait mieux examiner également si le comportement de l'émulsionnant restait identique en présence d'anti- et de pro-oxygènes.

À cette fin, nous avons mis, à la même température (58,5°C.), plusieurs autres séries de plaques en route : nous constatons que l'émulsionnant ainsi combiné, se signale par des effets anti- et même pro-oxygènes inattendus (cf. fin de ce chapitre IV : III).

Ces accentuations et atténuations ne sont pas constantes et il n'est même pas possible d'en tirer de lois générales : le sens de la variation dépend essentiellement du ou des produits présents.

GR. N° 6



—●— } HUILE

—▲— + EMULSIONNANT NON DISTILLE

—○— + " DISTILLE

—△— + " "

—X— + " "

} 0.2 %
 → 100°C
 → 150°C
 → 250°C

Force est de conclure que l'émulsionnant ne convient pas.

Cependant, vu sa composition, il est possible que les écarts constatés soient plutôt dûs à des impuretés.

Aussi, allons-nous d'abord chercher à purifier ce produit, plutôt que de nous lancer dans la synthèse d'autres substances, qui, à priori, n'ont pas plus de chances de présenter les qualités exigées.

La tension de vapeur de l'émulsionnant est infime et il est impossible de le distiller sous vide. Déjà, le matériau de base : l'alcool stéarique, exige une température de 150°C. sous 1 mm. de Hg. Continuer dans cette voie, provoquerait la décomposition du produit.

Aussi, avons-nous pensé à utiliser pour la purification de ce corps une technique relativement récente, mais qui tend à devenir de plus en plus classique : la distillation moléculaire. (détails : cf. fin 2ème. partie, Annexe, A)

Une fois l'émulsionnant purifié, nous l'avons testé sur de l'huile de beurre.

On constate une amélioration par rapport à l'émulsionnant non purifié, mais il subsiste encore toujours un léger écart.

Quoique ce dernier soit de l'ordre de grandeur de la méthode de détermination des peroxydes, nous avons soigneusement re préparé de l'émulsionnant et, à tout hasard, nous l'avons fractionné et testé séparément les distillats.

Des essais montrent que la nouvelle fabrication est meilleure au point de vue neutralité vis-à-vis de l'oxydation, et les distillats, quoique toujours légèrement moins pro-oxygènes, n'accusent que de faibles différences, et il n'y a pas lieu de fixer son choix sur telle ou telle fraction. (cf. graphique n° 6).

Mais le comportement de l'émulsionnant purifié reste variable en présence d'anti- et pro-oxygènes, et les écarts diffèrent suivant la fraction utilisée. (cf. fin de ce chapitre IV : III).

CONCLUSION

=====

Vu les faibles écarts et la plus grande concentration utilisée pour les tests d'oxydation, l'émulsionnant non distillé peut convenir pour les essais courants.

Cependant, une interaction est toujours à craindre, même avec le produit distillé, et il faut prendre comme règle de faire un témoin pour tous les essais.

x x

x

II. L'ANTISEPTIQUE

A.- Choix du type

Les lipides seuls ne permettent pas la croissance microbienne. Il en va tout autrement lorsque la matière grasse est en présence d'une phase aqueuse dans laquelle peuvent se trouver les éléments indispensables au développement des microorganismes. A fortiori, lorsqu'il s'agit de lait, milieu riche par excellence.

L'incorporation à nos échantillons d'un antiseptique suffisamment puissant pour éliminer tout processus biologique, est donc indispensable, si nous voulons être assurés que l'oxydation, dont nous suivrons l'évolution, soit purement chimique.

Peu de théories existent à propos de ces substances et, jusqu'à présent, nous nous cantonnons là plutôt dans le domaine de l'empirisme, quoique certaines règles commencent à pouvoir être établies.

Il résulte de tout cela que notre choix ne peut pratiquement se faire qu'en consultant une nomenclature et en y repérant les molécules qui, par leur structure et leur composition, sont susceptibles de n'avoir pas d'influence sur l'oxydation de la matière grasse, qu'elles soient utilisées seules ou en présence d'un anti- ou pro-oxygène (action synergétique).

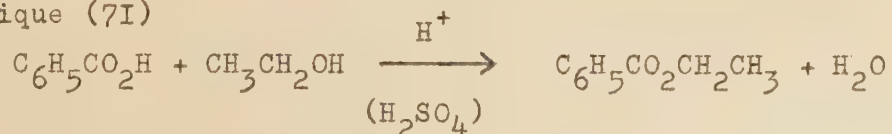
Nous éliminons donc à priori les antiseptiques de la série cyclique, en particulier ceux comportant des noyaux phénoliques.

Mais nous sommes peu avancés, car tous ceux de la série aliphatique comportent des anions ou/et des cations dont l'activité est connue ou présumée : ex. halogènes, métaux lourds.

Nous avons finalement choisi un composé cyclique simple : le benzoate d'éthyle.

B.- Synthèse

Par estérification de l'acide benzoïque avec l'éthanol en présence d'acide sulfurique (7I)



On chauffe à reflux pendant 12 heures, puis on coule la solution dans de l'eau distillée. Les deux phases sont ensuite séparées dans une ampoule à

décanter.

On termine en lavant le benzoate d'éthyle avec de l'eau distillée à 1% de Na_2CO_3 jusque fin d'acidité (excès éventuel d'acide benzoïque), puis avec de l'eau pure et on sèche le produit dans l'étuve, sous vide, à 50°C.

Le produit obtenu est un liquide odorant, présentant les caractéristiques suivantes :

- légère coloration
- P.M. : 150,17
- $\theta_{\text{éb}}^{\circ}\text{C}$: 212.6
- $\theta_{\text{f}}^{\circ}\text{C}$: -34.6

C.- Tests microbiens

Du lait cru est émulsionné avec de l'huile de beurre contenant I-2-5-7 et 10% de benzoate d'éthyle. La dispersion est figée en frigo dans des plaques de Pétri, puis mise à l'étuve à 25°C.

Toutes les préparations se sont infectées après un temps plus ou moins long.

Cela nous a amenés à essayer d'autres antiseptiques : le tribromacétate de glycérol, le bromacétate de benzyle et le dibromacétate d'éthylène glycol.

Non seulement ces produits influent beaucoup plus sur le cours de l'oxydation de la matière grasse, mais en plus, ils restent inefficaces dans les conditions citées plus haut.

Nous avons même essayé la combinaison : benzoate d'éthyle (0.2%) et bromacétate de benzyle (0.01%), ces deux produits, d'après certains auteurs, renforçant mutuellement leur action antiseptique.

Le résultat en présence de lait reste négatif. Il n'y a que la phase de latence qui varie.

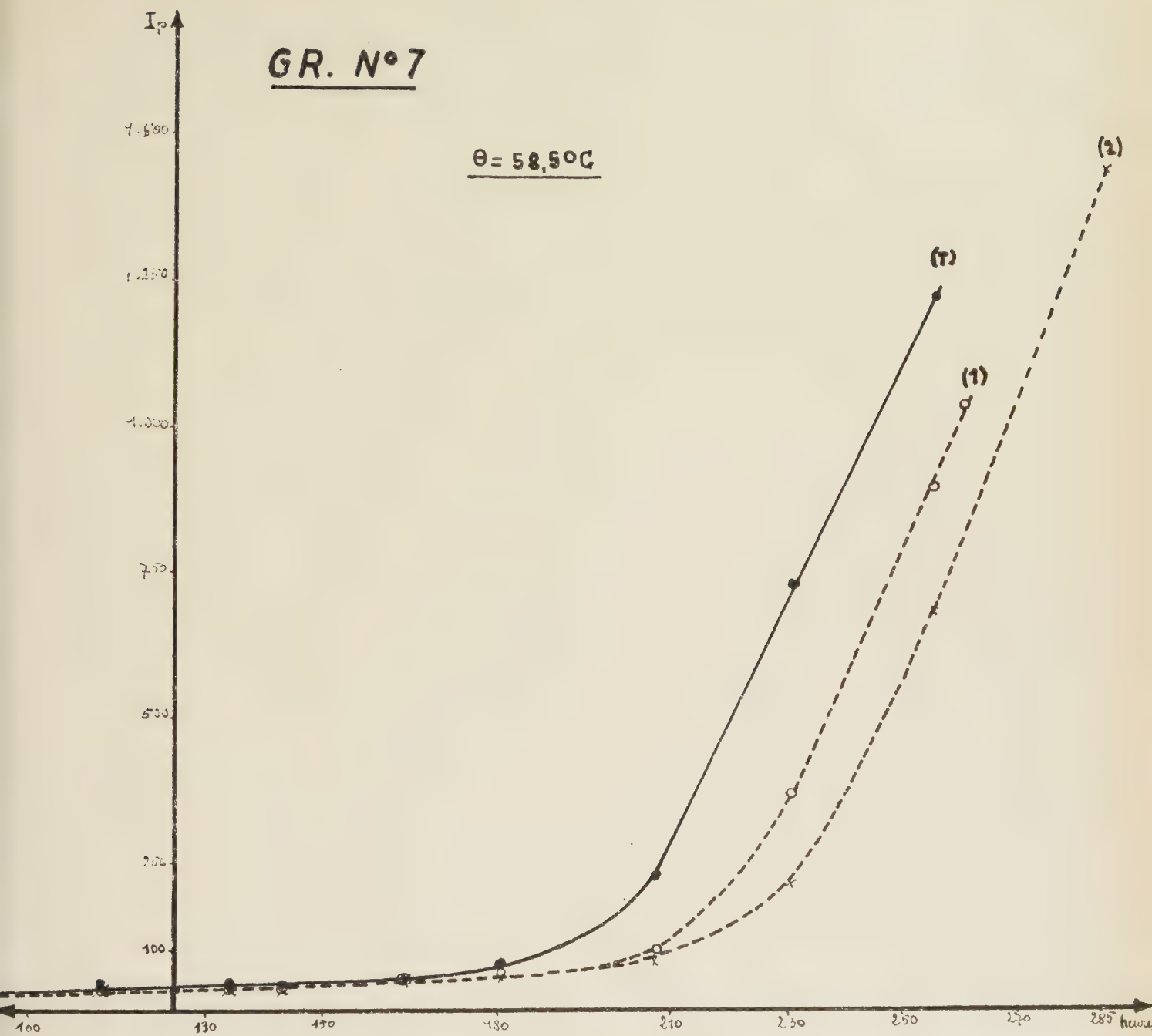
D.- Tests de neutralité vis-à-vis de l'oxydation de la matière grasse

Des essais d'oxydation à 58,5°C. sur huile de beurre, en plaques de Pétri, mettent en évidence une légère action antioxygène.

La purification soignée du produit s'avère nécessaire : on l'effectue par

GR. N°7

$\theta = 58,5^{\circ}\text{C}$



● — HUILE

(T)

○ --- " + BENZOATE d'ETHYLE 0,14% - rectifié - (1)

× --- " + " " " " (2)

distillation (colonne Vigreux).

L'influence constatée devait être due à des traces d'acide benzoïque, signalé comme agissant dans ce sens, car un nouvel essai avec le benzoate d'éthyle rectifié, montre que l'effet antioxygène a pratiquement disparu. Il subsiste encore, mais il est très faible et l'écart est de l'ordre de grandeur de la méthode de contrôle (dosage iodométrique des peroxydes) et d'oxydation (cf. graphique n° 7).

Des essais de vérification - 5 à 6 mois à 25°C. - confirment ces résultats.

Par contre, nous verrons qu'en opérant en présence d'anti- et pro-oxygènes, les résultats sont variables (cf. fin de ce chapitre IV : III).

- - - - -

CONCLUSION

=====

La découverte d'une substance étant à la fois sans influence sur le cours de l'oxydation, et supprimant, même en présence d'un milieu riche comme le lait, toute croissance de microorganismes, semble utopique.

Ou alors, il faudrait mettre en route un long travail de recherches, uniquement centré sur ce problème, alors qu'ici, il constitue un chapitre accessoire.

Nous devons donc nous résoudre à travailler sur des milieux moins riches, ou à employer d'autres méthodes d'oxydation. Cela ne représente d'ailleurs pas, dans l'état actuel des choses, une limitation appréciable du travail.

Ici également, la nécessité d'un témoin pour chaque série d'essais s'impose.

x

x

x

III. TESTS D'OXYDATION SUR L'EMULSIONNANT ET L'ANTISEPTIQUE COMBINES

Ces essais ont été la suite logique de ceux effectués sur l'émulsionnant et l'antiseptique seuls.

Comme nous l'avons laissé entrevoir, ils se sont révélés négatifs à partir du moment où des anti- ou pro-oxygènes ont été additionnés.

Nous avons opéré comme précédemment : soit, à 58,5°C. sur huile de beurre en plaques de Pétri, avec dosage (en double) régulier des peroxydes par détermination iodométrique.

I.- La combinaison : émulsionnant (alcool stéarique x 7 C₂H₄O) x antiseptique (benzoate d'éthyle), aux concentrations de 0.1%, donne des résultats satisfaisants.

Essai n°I (cf. graphique n°8)

- | | |
|---|-------------------|
| -1. huile de beurre témoin | (T ₁) |
| -2. (T ₁) + 0.1% d'antiseptique | (A) |
| -3. (T ₁) + 0.1% d'émulsionnant | (E) |
| -4. (T ₁) + 0.1% d'antiseptique et d'émulsionnant | (A X E) |
| | |
| -5. 2de huile de beurre témoin | (T ₂) |
| -6. (T ₂) + 0.1% d'antiseptique et d'émulsionnant | (A x E)' |

Indices de peroxyde (en microgr. d'ox.actif/gr. de matière grasse)

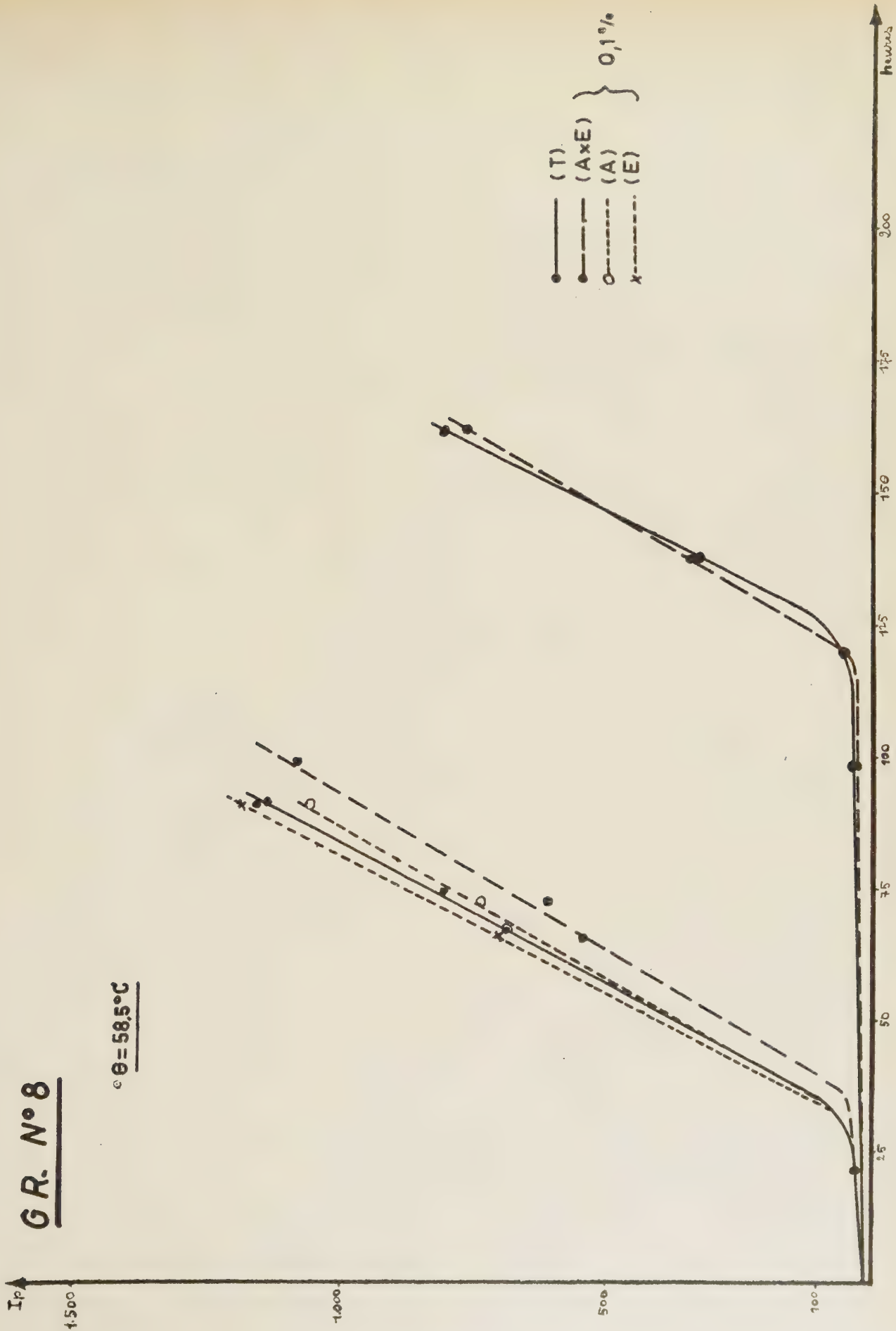
<u>après 90 ½ h.</u>		<u>après 161 h.</u>	
-1. (T ₁)	1160	-5. (T ₂)	808
-2. + (A)	1055	-6. + (Ax E)	777
-3. + (E)	1180		
-4. + (Ax E)	1140		

Les écarts par rapport au témoin, sont de l'ordre de grandeur de la méthode de contrôle et d'oxydation.

2.- A une concentration plus élevée, et en présence d'anti- et de pro-oxygène, cette même combinaison donne des résultats variables.

GR. N° 8

° θ = 58,5°C



Essai n°2 (cf. graphique n° 9)

- 1. huile de beurre témoin (T)
- 2. (T) + 1,1% d'antiseptique (A)
- 3. (T) + 1,1% d'émulsionnant (E)
- 4. (T) + 1,1% d'antiseptique et d'émulsionnant (A x E)
- 5. (T) + 250 p.p.m. d'oléate de cuivre (Cu)
- 6. (T) + (Cu) + (A x E)
- 7. (T) + 200 p.p.m. d'acide nordihydroguafarétique (NDGA)
- 8. (T) + (NDGA) + (A x E)

Indices de peroxyde

<u>après 83 1/2 h.</u>		<u>après 137 h.</u>		<u>après 1.955 h.</u>	
-5. + (Cu)	1240	-1. (T)	45	-7. + (NDGA)	100
-6. + (Cu) + (Ax E)	740	-2. + (A)	35	-8. + (NDGA) + (Ax E)	205
		-3. + (E)	1250		
		-4. + (Ax E)	1550		

Nous constatons que

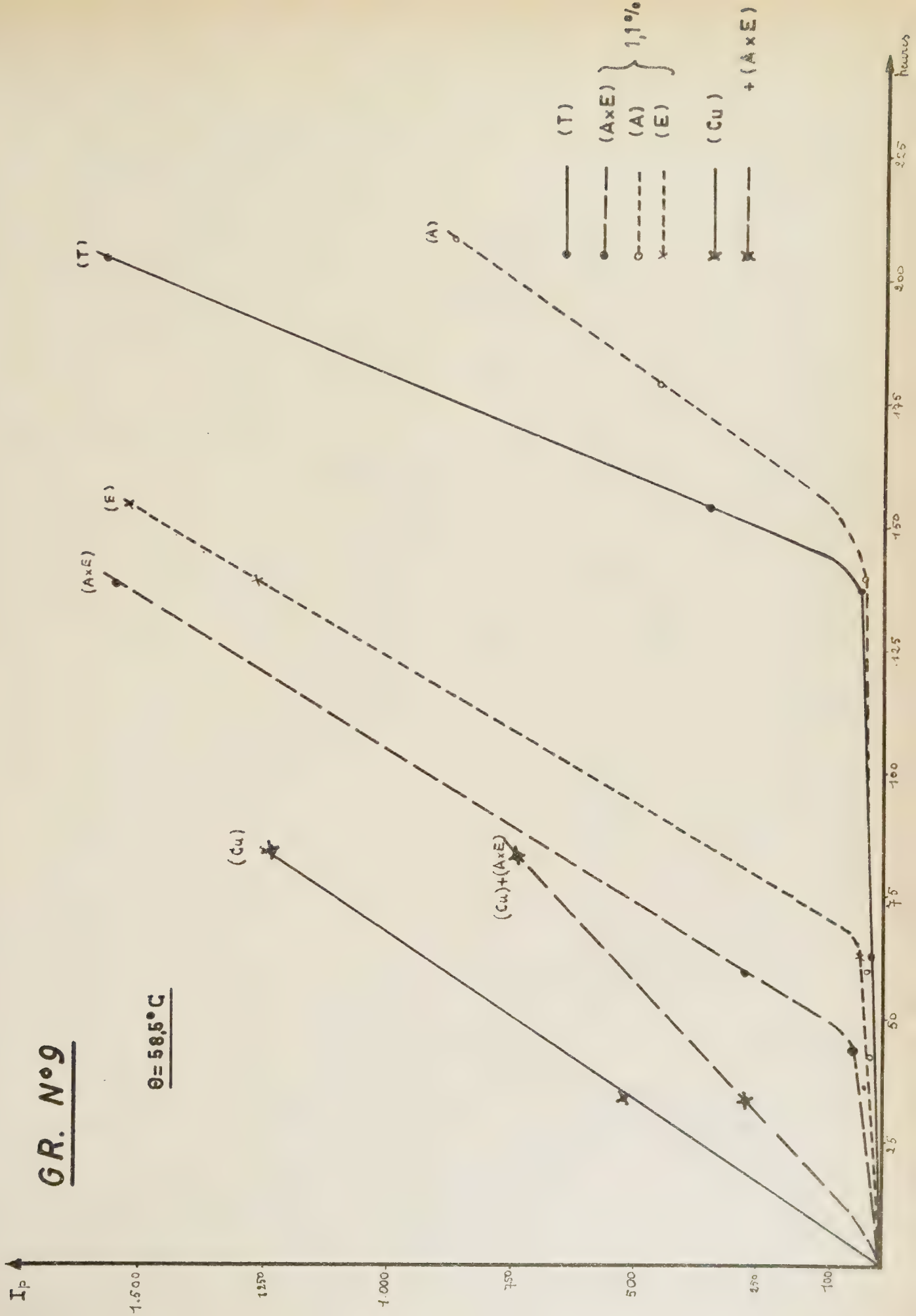
- la combinaison (A x E) est ici notablement pro-oxygène et cette action est plus forte que celle de l'émulsionnant seul (pro-oxygène également) : on se serait plutôt attendu à ce que cette influence soit atténuée par addition de l'antiseptique, lequel est antioxygène.
- par rapport au témoin (Cu), la combinaison (A x E) a une action antioxygène
- par rapport au témoin (NDGA), la combinaison (A x E) a une action pro-oxygène

Essai n°3 (cf. graphique n° 10)

0.2% de $\begin{matrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{matrix} \begin{matrix}) \\) \\) \end{matrix}$: les trois fractions d'émulsionnant obtenues par distillation moléculaire (E_3 : dernière fraction)

- 1. huile de beurre (T)
- 2. (T) + 0.2% d'antiseptique (A)
- 3. (T) + (A) + (E_1) ($A \times E_1$)
- 4. (T) + (A) + (E_2) ($A \times E_2$)
- 5. (T) + (A) + (E_3) ($A \times E_3$)

GR. No 9

$$\underline{7.985 = 0}$$


- 6. (T) + 14 p.p.m. d'oléate de cuivre. (Cu)
 -7. (T) + (Cu) + (A x E₁)
 -8. (T) + (Cu) + (A x E₂)
 -9. (T) + (Cu) + (A x E₃)
 -10. (T) + 9 p.p.m. d'acide nordihydroguaiarétique (NDGA)
 -11. (T) + (NDGA) + (A x E₁)
 -12. (T) + (NDGA) + (A x E₂)
 -13. (T) + (NDGA) + (A x E₃)

Indices de peroxyde

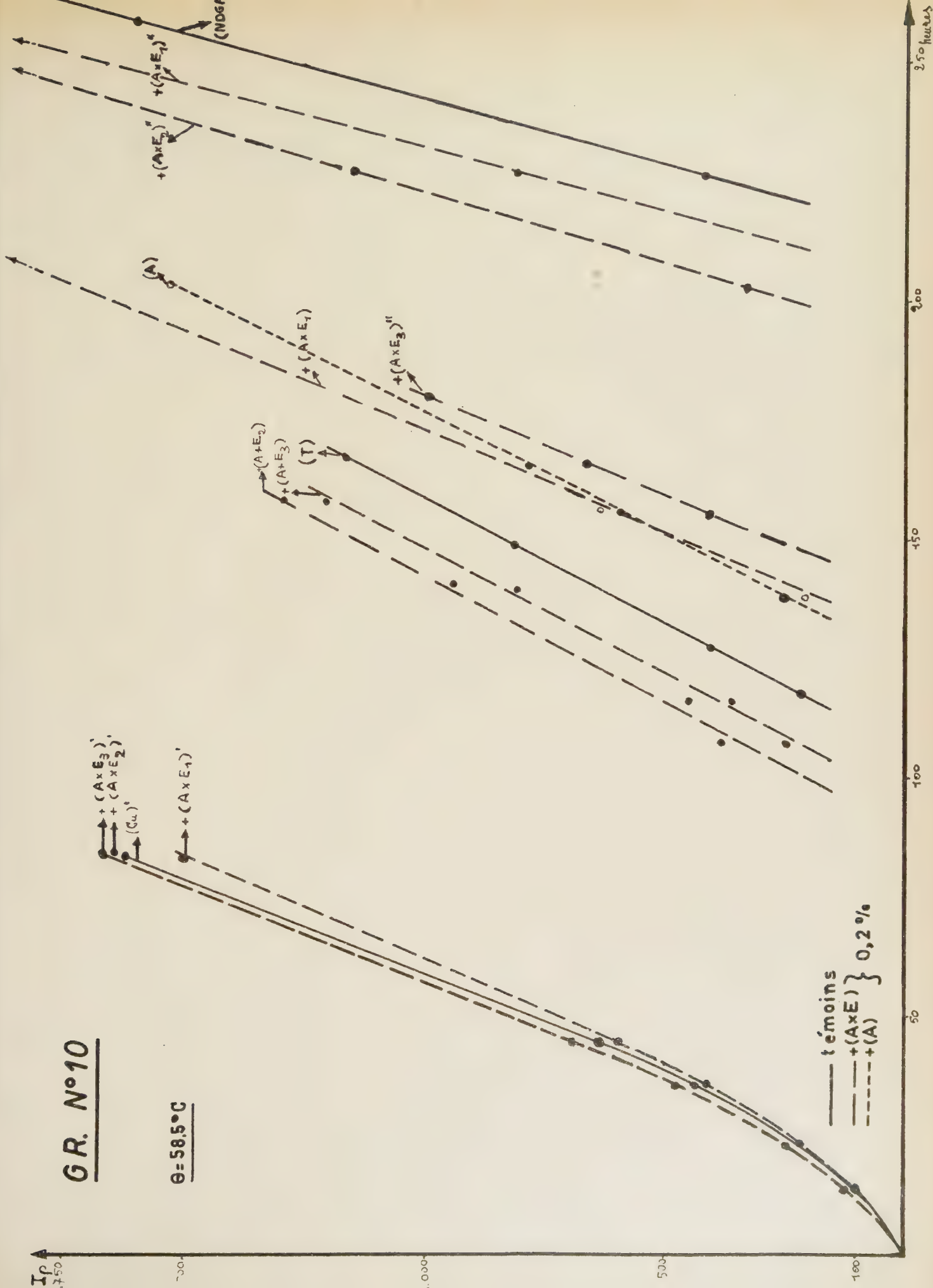
<u>après 83 h.</u>		<u>après 157 h.</u>	
-6. + (Cu)	1620	-1. (T)	980
-7. + (Cu) + (A x E ₁)	1500	-2. + (A)	620
-8. + (Cu) + (A x E ₂)	1650	-3. + (A x E ₁)	630
-9. + (Cu) + (A x E ₃)	1680	-4. + (A x E ₂)	1300
		-5. + (A x E ₃)	1200
<u>après 180 h.</u>		<u>après 226 h.</u>	
-13. + (NDGA) + (A x E ₃)	1000	-10. + (NDGA)	420
		-11. + (NDGA) + (A x E ₁)	815
		-12. + (NDGA) + (A x E ₂)	1150

Nous constatons que :

- vis-à-vis du benzoate d'éthyle, les deux dernières fractions de l'émulsionnant sont pro-oxygènes.
- vis-à-vis de l'acide nordihydroguaiarétique, l'action pro-oxygène augmente avec la longueur de chaîne de l'émulsionnant.
- vis-à-vis de l'oléate de cuivre, il n'y a pratiquement pas d'action, la légère variation enregistrée étant cependant dans le même sens.

Nous observons donc un comportement variable si la concentration est plus forte, ou si l'émulsionnant et l'antiseptique se trouvent en présence d'antioxygènes.

GR. N° 10

$$\theta = 58.5^\circ$$


Etudier la cause de ces phénomènes n'entre pas dans le cadre de notre sujet; aussi, concluerons-nous que l'usage de l'émulsifiant et de l'antiseptique doit être prudent et, de préférence, à prohiber.

Nous avons brièvement exposé ces résultats pour mettre en évidence combien les effets de synergie (positive ou négative) ainsi que les phénomènes qui les accompagnent, peuvent être complexes lors de l'autoxydation d'une matière grasse.

- - - - -

CONCLUSIONS GENERALES POUR L'EMULSIONNANT ET L'ANTISEPTIQUE

=====

Seuls ou combinés, ils influent relativement peu aux concentrations normales d'emploi (0,1%).

Cependant, nous ne pouvons pas en être absolument certains; il vaut donc mieux s'en passer lorsque la chose est possible.

Autrement, en plus du témoin : huile telle quelle, un autre : huile + antiseptique x émulsionnant est toujours nécessaire. Et souvent, il en faut quatre :

- huile
- huile + antiseptique
- huile + émulsionnant
- huile + antiseptique x émulsionnant.

x

x

x

A N N E X E

=====

A. DISTILLATION MOLECULAIRE FRACTIONNEE

(semi-continue)

Références générales (72) à (79)

La distillation moléculaire, en passe de devenir une technique courante, a été utilisée pour purifier l'émulsionnant que nous avons synthétisé.

Il faut savoir que le terme "distillation" porte à confusion.

Quoique cette locution soit entrée dans le langage courant, elle est impropre et ne peut qu'induire en erreur sur le mécanisme du procédé.

En effet, le phénomène de distillation implique, entre la phase liquide et la phase vapeur, un équilibre régi par des lois bien déterminées.

Or, tel n'est pas le cas ici : cet équilibre n'existe pas. Le principe de base est tout autre.

Nous ne pouvons pas nous étendre plus longuement car l'étude de la distillation moléculaire est en elle-même trop vaste.

I.- Appareillage utilisé

Nous avons eu à notre disposition un montage réalisé par la firme "Quickfit et Quartz Ltd." (80). L'appareil dénommé "de distillation semi-micro-moléculaire" fonctionne par gravité et est semi-continu. L'émission des molécules se fait sur une courte distance, ce qui a l'avantage d'éliminer ou de réduire au minimum la décomposition thermique produite par un chauffage prolongé. Ce dernier est assuré électriquement et la température est mesurée par un couple thermo-électrique (effets Peltier et Thomson) en cuivre - constantan (40 à 50% Ni).

L'appareil est essentiellement constitué par 2 cylindres concentriques formant les parois chaude et froide, et la première comporte une spirale de platine en relief, destinée à allonger le parcours et à éviter la rupture du film.

Le vide est assuré par la mise en série d'une pompe moléculaire (à vapeur de mercure - deux étages) et d'une pompe mécanique "Pfeiffer" (rotative - deux étages).

On mesure la pression par une jauge de MacLeod, du type à repère extérieur à la chambre de compression : leur précision est moindre, mais leur domaine de pression est beaucoup plus étendu.

Dans notre cas particulier, comme nous avons affaire à un produit solide à température ambiante, il a fallu adjoindre au dispositif précité un ultrathermostat qui assurait dans le réfrigérant de l'appareil de distillation moléculaire une circulation d'eau chaude à 50°C, soit à une dizaine de degrés au-dessus du point de fusion de l'émulsionnant.

D'autre part, des lampes à rayons infra-rouges chauffaient les parois à l'air libre, sur la surface desquelles se faisait l'écoulement du produit.

II.- Modifications

En plus des quelques modifications techniques que nous avons fait subir à l'appareil lors de sa mise au point, il en est deux qu'il importe de signaler, parce qu'elles exigent la compréhension intime du mécanisme même du procédé :

I.- nous avons intercalé entre - l'appareil de "distillation"
et

- la pompe moléculaire (à diffusion et condensation de mercure)
- la jauge de MacLeod

un piège acétone/carboglace (-86°C.). Théoriquement, il faudrait de l'air liquide (-194° à -191,4°C.).

importance : - la mesure effectuée par la jauge de MacLeod représente ainsi une mesure absolue de la pression

- le vide est meilleur
- il n'y a plus de risques de présence de traces de mercure dans l'émulsionnant purifié.

2.- nous avons augmenté la hauteur du col de distillation de la pompe à vapeur de mercure.

intérêt : - possibilité de chauffer plus fort, c'est-à-dire d'augmenter la pression relative de la vapeur de mercure. Celle-ci est d'ailleurs mise en évidence par la dénivellation existant dans le conduit de retour.

Les molécules pénètrent par conséquent dans le volume de diffusion avec une plus grande composante de vitesse dirigée vers le bas.

Les résultats pratiques sont les suivants :

- vitesse de pompage accrue
- vide meilleur.

III.- Manipulation

a) remarque théorique : l'appareil étant d'une étanchéité absolue et le vide étant atteint, il faut cependant continuer à faire fonctionner la pompe, parce que toute surface solide se couvre d'une ou de nombreuses couches de molécules gazeuses. Cette adsorption a lieu par suite de l'attraction moléculaire et celle-ci est tellement forte qu'il est impossible de les éliminer toutes.

Par suite de l'agitation thermique, certaines acquièrent une énergie cinétique suffisante pour rompre les forces de liaison qui les retiennent, s'échappent et s'en vont ainsi diminuer le vide obtenu.

Il est évident que les molécules peuvent s'y fixer plus ou moins longtemps: on voit ainsi que la notion de vide prend un caractère statistique.

Langmuir a obtenu en chauffant à 500°C. pendant 24 heures une ampoule de verre, un dégagement de 2.5 mm^3 de gaz, mesurés à pression atmosphérique (soit $p = 0.9 \text{ mm Hg}$ environ pour 1 ballon d'1 litre).

b) opération préalable : Il faut d'abord faire subir au produit à purifier un traitement soigneux de dégazéification, en chauffant modérément la substance sous un vide égal à celui sous lequel on travaillera.

c) vide obtenu : Au cours des dernières opérations, nous avons maintenu tout au long de celles-ci (durée : une journée) une pression comprise entre 9.5 et $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm. de Hg}$, ce qui correspond, dans la jauge de MacLeod, à une dénivellation de mercure comprise entre 2 et 3 mm. Signalons l'imprécision de la mesure qui est due, nous l'avons dit, au type de la jauge.

Avant les modifications, le vide atteint ne descendait pas en-dessous de 6. à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mm. de Hg}$.

Soulignons que la tension de vapeur du mercure à 10°C. est égale à $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mm. de Hg}$. La compréhension des mécanismes en jeu permet donc de dépasser ce qui, apparemment, représente le vide limite que l'on peut obtenir, à savoir : la tension de vapeur du mercure à la température du réfrigérant de la pompe moléculaire.

B. SYNTHÈSE D'HUILE DE BEURRE

Références générales : (20); (29); (81).

I.- But et nécessité

L'huile synthétique, c'est-à-dire le triglycéride pur, permettra l'étude rationnelle des phénomènes d'oxydation.

Celle-ci est en effet impossible sur l'huile naturelle par suite des interférences, toujours possibles et probables, dues aux autres constituants lipidiques, dénommés composés mineurs des graisses, parce qu'au total, ils représentent une proportion qui ne dépasse généralement pas 5% pour les huiles brutes et 2% pour les huiles raffinées. Ce sont principalement : les phospholipides, les stérols, les tocophérols, les lipochromes, des hydrocarbures et des lipoprotéines.

II.- Mode opératoire

Nous partons, pour plus de certitude, de beurre naturel, que nous fondons un peu au-dessus de son point de fusion (soit vers 50°C.), puis centrifugeons, ce qui nous donne l'huile.

L'huile est ensuite saponifiée par de la potasse caustique. Si l'on opère en présence d'alcool, un excès minimum de 50% d'alcali est nécessaire pour éviter la formation d'esters.

Les acides gras sont ensuite libérés par acidification.

La séparation se fait dans une ampoule à décanter et les acides gras sont lavés avec de l'eau distillée jusqu'à fin d'acidité. L'eau de lavage doit être reprise par un solvant (éther de pétrole distillé jusqu'à 60° C.) pour en extraire les acides gras à courte chaîne, lesquels sont légèrement solubles dans l'eau.

Le solvant est distillé, ce qui nous donne la fraction des acides gras hydrosolubles, à bas point d'ébullition.

Ceux-ci sont ajoutés aux acides gras libérés et l'ensemble est soigneusement distillé sous vide (1 mm. Hg) avec une colonne de rectification (Vigreux) et sous azote purifié. On fractionne le distillat en deux parties de façon à obtenir les acides gras à bas et à haut point d'ébullition.

Ces deux fractions sont estérifiées séparément sous azote purifié, par du glycérol (p.a.) en présence de 1% de chlorure stanneux comme catalyseur. Les acides gras à bas point d'ébullition sont estérifiés vers 160°C. à pression at-

mosphérique et les acides gras à haut point d'ébullition sous vide (1 mm. Hg) vers 175°C.

La température maximum d'estérification est liée à la tension de vapeur - sous la pression considérée - de l'acide gras de la fraction dont la chaîne est la plus courte (respectivement $C_4 = e_{éb}^{757^\circ C} : 163.5$ et $C_{16} = e_{éb}^{901^\circ C} : 183.5$).

Dans les deux cas, le montage comporte une colonne Vigreux pour limiter les pertes. Mais de toutes manières, celles-ci se produiront d'une part par azéotropisme et, d'autre part, parce que nous nous trouvons en présence d'un système de deux phases non miscibles (cf. lois de la distillation). Les acides gras ayant distillé sont recueillis, après le réfrigérant, dans un ballon où la décantation se fait naturellement en présence de l'eau de condensation, sauf pour la fraction : acides gras hydrosolubles à bas point d'ébullition, qui devrait être à nouveau extraite au solvant, mais qui est négligée.

Les acides gras ainsi récupérés sont rajoutés dans le ballon d'estérification.

La colonne Vigreux du montage : estérification des acides gras à bas point d'ébullition, comporte une double paroi avec circulation d'eau chaude (réglage de la température suivant les conditions). Le ballon recueillant l'eau de condensation et les pertes est plongé dans un bécber rempli d'eau glacée (0°C.).

Le montage : estérification des acides gras à haut point d'ébullition exige l'emploi de lampes à infra-rouges.

L'azote est purifié (O_2) par deux barbotages successifs dans une solution alcaline de pyrogallol.

Avant la pompe, un piège - acétone/carboglace - est bien entendu nécessaire.

Une fois les triglycérides obtenus, chaque fraction subit séparément un raffinage alcalin (KOH). Il est nécessaire d'opérer ainsi, autrement, lors de la transestérification, les acides gras libres de la fraction "à haut point d'ébullition", par conséquent à poids moléculaires élevés, s'en iraient tout simplement remplacer, dans les triglycérides de la première fraction "à bas point d'ébullition", les acides gras à courte chaîne, lesquels distilleraient.

D'autre part, le catalyseur utilisé serait détruit.

Les deux fractions raffinées sont ensuite transestérifiées par chauffage (sous vide + azote purifié) à 175°C. pendant 4 heures, en présence de méthylate de soude comme catalyseur.

L'huile ainsi obtenue subit, pour terminer, un raffinage acide.

III.- Fabrication

Quatre fabrications ont dû être effectuées avant la mise au point complète du processus.

Les durées d'estérification pour la dernière manipulation ont été les suivantes :

- a) acides gras à bas point d'ébullition : 30 heures à 150°C., à pression atmosphérique; A.G.L. : 1,64%
- b) acides gras à haut point d'ébullition : 20 heures à 180°C., sous vide (1 mm. Hg); A.G.L. : 0,284%

C'est l'estérification des derniers % d'acides gras libres (en-dessous de 5-7%) qui est très difficile et longue, car on aboutit à un palier.

A titre d'exemple, pour la fraction b), nous étions descendus en 3 ½ heures à 6% d'A.G.L.

Les durées d'estérification dépendent beaucoup de la température maximum à laquelle on peut opérer, surtout au-dessous de 200°C. (consulter les courbes d'estérification à différentes températures - BAILEY (82)). La fraîcheur et la nature du catalyseur jouent également un rôle très important.

Caractéristiques du produit obtenu, comparées à celles d'une huile naturelle
huile synthétique - huile naturelle

1. point de fusion	37,5°C	31° C
2. indice de peroxyde	34	4
3. indice d'iode (83)	38.3	46
4. indice d'acide (84)	0.75	4
5. indice d'hydroxyle (85)	5.60	6.30
6. % diènes conjugués (86)	2.10	0.98
7. % triènes conjugués (87)	0.040	0.0064

La conjugaison des doubles liaisons a certainement été renforcée par l'emploi de CH_3ONa comme catalyseur de transestérification : il y a toujours une certaine alcalinité libre (OH^-), laquelle favorise cette conjugaison. Aussi, conviendrait-il d'opérer sans catalyseur, ce qui est possible.

CONCLUSION

=====

Les difficultés techniques et théoriques que soulève la réalisation d'un triglycéride synthétique en tous points semblable au triglycéride naturel sont grandes.

La principale de celles-ci réside dans l'obtention d'une huile synthétique de faible indice de peroxyde, vu les longues manipulations et la haute température à laquelle on doit opérer. La destruction des peroxydes par chauffage sous vide n'est qu'un palliatif.

D'autre part, le produit obtenu, privé de substances antioxygènes qui sont naturellement présentes dans les huiles, s'oxyde rapidement (cf. 3ème. partie, A).

Or, les peroxydes sont des catalyseurs d'oxydation et si leur teneur est trop élevée, ils masquent l'action que pourraient avoir d'autres agents expérimentés.

En dernier lieu, chaque essai d'oxydation demande un minimum de 50 cc. de matière (cf. chap. IV, I, C) et nous sommes ici privés d' "indicateur", comme c'est le cas avec l'huile de beurre naturelle (caroténoïdes), pour décider des intervalles auxquels s'effectueront les prélèvements en vue du contrôle.

Aussi, ces multiples considérations nous ont décidé à abandonner l'huile synthétique de beurre comme substrat expérimental courant.

x

x

x

3ème. partie

R E S U L T A T S
=====

INTRODUCTION

C'est dans la généralité même du problème que réside la difficulté.

Nous n'avons pas à déterminer l'influence que peut avoir une phase aqueuse, d'une composition x , sur l'autoxydation d'une phase lipidique, d'une composition y : nous devons élucider d'une manière générale les phénomènes chimiques régissant des systèmes dispersés.

Rien n'est plus déroutant de ne savoir où gît le noeud du problème. Même en choisissant une huile définie, infinies sont évidemment les compositions que l'on peut réaliser dans la phase aqueuse.

Ainsi, s'explique l'incohérence apparente du début de notre travail d'attaque : ne sachant par où commencer, nous choisissons une composition x quelconque, susceptible d'avoir une influence, et nous observons.

Lorsque des anomalies surgissent, nous les notons soigneusement et l'étude devient à ce moment intéressante car il s'agit de les vérifier et de les expliquer.

Mais ce travail de sappe est très long.

Les difficultés techniques et théoriques de tout ordre qu'entraîne l'étude de l'autoxydation en émulsion ont déjà été esquissées dans la première et la seconde partie.

Nous nous sommes bornés au début à l'huile de beurre, par suite de son application pratique, laquelle n'apparaissait pas pour les autres huiles, et aussi parce que - solide à température ambiante - elle permettait de réaliser des émulsions stables tout au long de nos essais d'oxydation.

Rappelons que ces derniers durent 6 mois en moyenne et, par suite de la méthode de travail que nous sommes forcés d'adopter, souvent les essais mis en route découlent d'hypothèses émises et ne s'appuient pas sur les résultats d'expériences précédentes : la rentabilité d'un tel travail est faible.

D'autre part, les failles de nos techniques expérimentales n'apparaissent généralement qu'après plusieurs mois, et remettent en question le travail déjà effectué.

Aussi pouvons-nous diviser nos travaux en deux stades :

- le premier est "passif" : nous observons ce qui se passe. Cette période est la plus longue et maigres sont les résultats acquis en regard du temps passé. Ceux-ci n'ont d'ailleurs aucun lien entre eux, et proviennent habituellement d'anomalies observées.

Mais nous accumulons petit à petit une somme d'observations qui nous seront bientôt d'un grand appui.

- le second est "actif" : un test rapide et valable est imaginé et nous travaillons à présent sur huile de maïs également. Chaque expérience est maintenant motivée par les résultats acquis et nous pouvons opérer plus logiquement. A partir d'une étude de l'oxydation de l'huile en présence d'une phase aqueuse dont la composition est quelconque, nous simplifions de plus en plus cette dernière, ce qui nous permet d'isoler divers des facteurs. Nous réussissons ainsi à atteindre le coeur du problème.

Nos observations antérieures nous sont d'un appoint précieux et la rentabilité du travail est excellente cette fois-ci.

A la phase "passive" s'identifient nos travaux :

- sur huile de beurre : section A

et à la phase "active", nos travaux

- sur huile de maïs : section B
- sur huiles de beurre et de maïs lavées : section C.

- - - - -

Remarque préalable

Au cours de tous nos essais d'oxydation, nous suivrons en général l'évolution de celle-ci par dosage iodométrique des peroxydes.

Ces résultats ne sont pas sans portées pratiques : on admet en effet que, généralement, la longueur de la période dite "d'induction", ou encore, le temps nécessaire pour atteindre un certain indice de peroxyde, représente une aptitude à la conservation de cette matière grasse (entr'autres (88)).

On entend par "période d'induction" le temps durant lequel l'huile ne s'oxyde que très lentement, et celle-ci se termine lorsqu'on assiste à un violent "démarrage" de l'oxydation.

Les courbes $I_p = f(\text{temps})$ sont, à ce point de vue, très représentatives parce que, durant la première phase, dite encore de "latence", se dessine une droite de très faible pente, puis, à la fin de la période d'induction, la pente prend en très peu de temps, une valeur très élevée.

Nous définissons la période d'induction (p) comme le temps s'écoulant entre l'origine et la coordonnée du temps du point d'intersection des deux courbes, celle de faible et celle de grande pente.

Lorsqu'il ne nous est pas possible d'obtenir avec précision ce point d'intersection, nous définissons la période d'induction comme le temps nécessaire à l'huile pour atteindre un indice de peroxyde (I_p) donné :

$$I_p = 125 \quad (p')$$

$$I_p = 450 \quad (p'')$$

- - - - -

A. H U I L E D E B E U R R E
=====

CARACTERISTIQUES ET COMPOSITION

Caractéristiques

indice d'iode	32.9	à	42.9
indice de saponification	236.3	à	42.9
insaponifiable	env.		0.4%

Acides gras (en %)

butyrique	3.5	à	3.7
caproïque	1.4	à	2.-
caprylique	0.5	à	1.7
caprique	1.9	à	2.6
laurique	2.8	à	4.5
myristique	8.1	à	14.6
palmitique	25.9	à	30.2
stéarique	9.2	à	11.2
+ de C ₁₈	1.2	à	2.4

<u>Total des saturés</u>	<u>57.5</u>	(54.2)	à	(72.9)	<u>70.6</u>
--------------------------	-------------	--------	---	--------	-------------

décénaique	0.1	à	0.3
dodécénaique	0.1	à	0.2
tétradécénoïque	0.6	à	1.5
hexadécénoïque	3.4	à	5.7
octadécénoïque (oléique, etc.)	18.7	à	32.8
octadécénoïque	2.1	à	3.7
C ₂₀ et C ₂₂ insaturés	0.9	à	1.7

<u>Total des insaturés</u>	<u>29.4</u>	(25.9)	à	(45.9)	<u>42.5</u>
----------------------------	-------------	--------	---	--------	-------------

D'après BAILEY (89).

H U I L E S Y N T H E T I Q U E =====

L'emploi de l'huile de beurre synthétique, c.à.d. le triglycéride pur, est à première vue très séduisant pour aborder le problème : on évite ainsi les interférences dues aux autres produits naturellement présents dans l'huile.

En réalité, diverses difficultés théoriques et techniques (cf. 2ème. partie, Annexe A) s'y opposent.

- - - - -

Nous avons cependant effectué divers essais d'oxydation, primitivement dans le but de rejoindre les courbes d'autoxydation d'huile de beurre naturelle, en additionnant à l'huile synthétique les principaux autres constituants : phosphatides (lécithine + céphaline), α tocophérol (vitamine E), et β carotène (pro-vitamine A).

Dans l'huile de beurre, ces substances sont présentes à des concentrations variables dont voici les moyennes :

- 0.25 % de lecithine (=50 à 60% des phosphatides -
le solde : principalement la céphaline)
- 25 microgr./gr., soit 0.0025% de α tocophérol (vitamine E)
- 10 microgr./gr., soit 0.0010% de β carotène (pro-vitamine A)

L'insaponifiable représente au total 0.4 à 0.6%.

Références générales : (20); (28); (89) à (96).

A partir d'oeufs, nous avons préparé nous-même de la "lécithine", laquelle constitue en réalité, vu le mode opératoire, un mélange de lecithine et de céphaline; le rapport de ces deux produits est de 2.5 : 1 environ.

7 jaunes d'oeufs sont dissous dans 1 litre d'acétone et mis ½h. à -20°C. On filtre et lave à l'acétone glacée; on rajoute de l'éther sulfurique et on laisse reposer une journée à -20°C.

On filtre et lave à l'éther glacé : le résidu représente en principe les sphingomyélines.

Au filtrat, après réduction du volume d'éther par distillation, on ajoute

trois volumes d'acétone et on laisse reposer l'ensemble une journée à -20°C.

Le précipité représente les lécithines et les céphalines, et dans la solution acétonique nous avons les acides phosphatidiques.

On filtre, lave à l'acétone glacé, reprend le résidu par de l'éther et re-précipite à l'acétone : le tout, trois fois (purification).

On obtient un précipité blanc, mais jaunissant rapidement au contact de l'air. Pour éviter l'oxydation, il convient d'opérer autant que possible en absence d'oxygène (gaz inerte).

Pour obtenir la lécithine pure, il aurait fallu la dissoudre dans l'alcool, solvant dans lequel la céphaline n'est pas soluble.

- - - - -

Nos quelques essais d'oxydation ont été effectués avec la dernière fabrication (cf. caractéristiques : 2ème. partie, Annexe, B), qui est conservée en flacons scellés sous azote.

Comme d'habitude, nous avons opéré avec des plaques de Pétri (diamètre : 10 cm.) mises à l'étuve à 58,5°C. L'autoxydation a lieu à l'obscurité, sur 25.25 gr.($\pm$ 0.25) d'huile (soit $h = 3.5$ mm. env.) sauf cas particulier (cf. essai n°2) et les contrôles par dosage iodométrique des peroxydes se font toujours en double : les chiffres mentionnés représentent la moyenne des deux déterminations (précision : généralement supérieure à $\pm 2-3\%$).

Essai n°I (cf. graphique n°11)

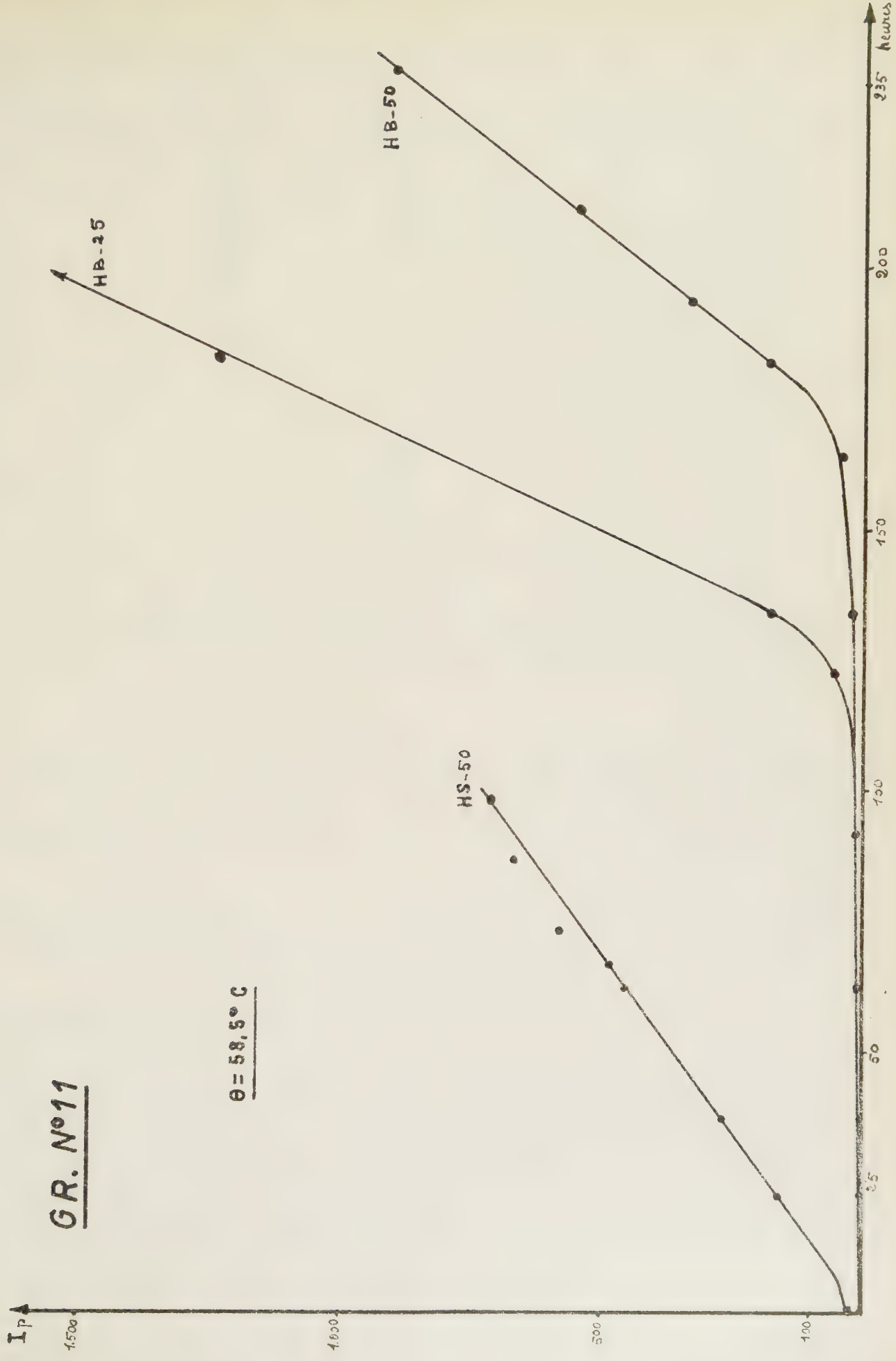
Nous avons mis à oxyder

- | | |
|---|-----------|
| 1. 50 gr. d'huile de beurre synthétique | (HS - 50) |
| 2. 50 gr. d'huile de beurre naturelle | (HB - 50) |
| 3. 25 gr. d'huile de beurre naturelle | (HB - 25) |

ce qui correspond à une épaisseur de couche de 7 mm. environ dans les deux premiers cas, et de 3.5 mm. environ dans le troisième cas.

Résultats

L'indice de peroxyde est, comme d'habitude, exprimé en microgr. d'oxygène actif par gr. de matière grasse.



heures	HS - 50	HB - 50	HB - 25
0	35	3	3
22	160	3.8	-
37	265	3.2	-
62	455	9.8	-
66½	485	-	-
72	585	-	-
86	670	-	-
91½	-	12.5	15
98	710	-	-
123		-	56.5
134		27.5	179
157		-	690
164		46	-
182		185	1240
193½		335	-
211		550	-
237		905	2410

Si la couche est mince (HB-25), non seulement la période d'induction est diminuée (de 30% environ par rapport à HB-50), mais la pente est également augmentée.

Nous constatons que l'indice de peroxyde de l'huile synthétique augmente régulièrement en fonction du temps, et qu'apparemment, il n'y a pas de période d'induction. Mais ceci est simplement dû à la teneur élevée en peroxydes au départ : l'essai d'oxydation a lieu ici alors que la phase de latence est déjà dépassée.

Il est d'autre part manifeste que l'absence des antioxygènes naturellement présents dans l'huile de beurre agit dans le même sens.

Essai n°2 (cf. graphique n°12)

Nous avons voulu comparer, parallèlement sur huile de beurre synthétique et naturelle, l'action du β carotène, de l' α tocophérol et de la "lécithine".

Les pesées se sont faites à la microbalance (précision : ± 0.01 mgr.), pour le carotène et le tocophérol.

La dissolution des divers produits cités a nécessité un léger traitement thermique (court chauffage jusque 40-50°C., tout en agitant vigoureusement).

I_0

1.750

1.500

1.000

500

100

GR. N° 12

$\theta = 58,5^\circ C$

huile synthétique
+ β Carotène

+ "lécithine"

+ α Tocophérol

+ "lécithine"

+ β carotène
9,158 g/l.

huile de betterave

+ β carotène
6,458 g/l.

+ α Tocophérol

2,5

50

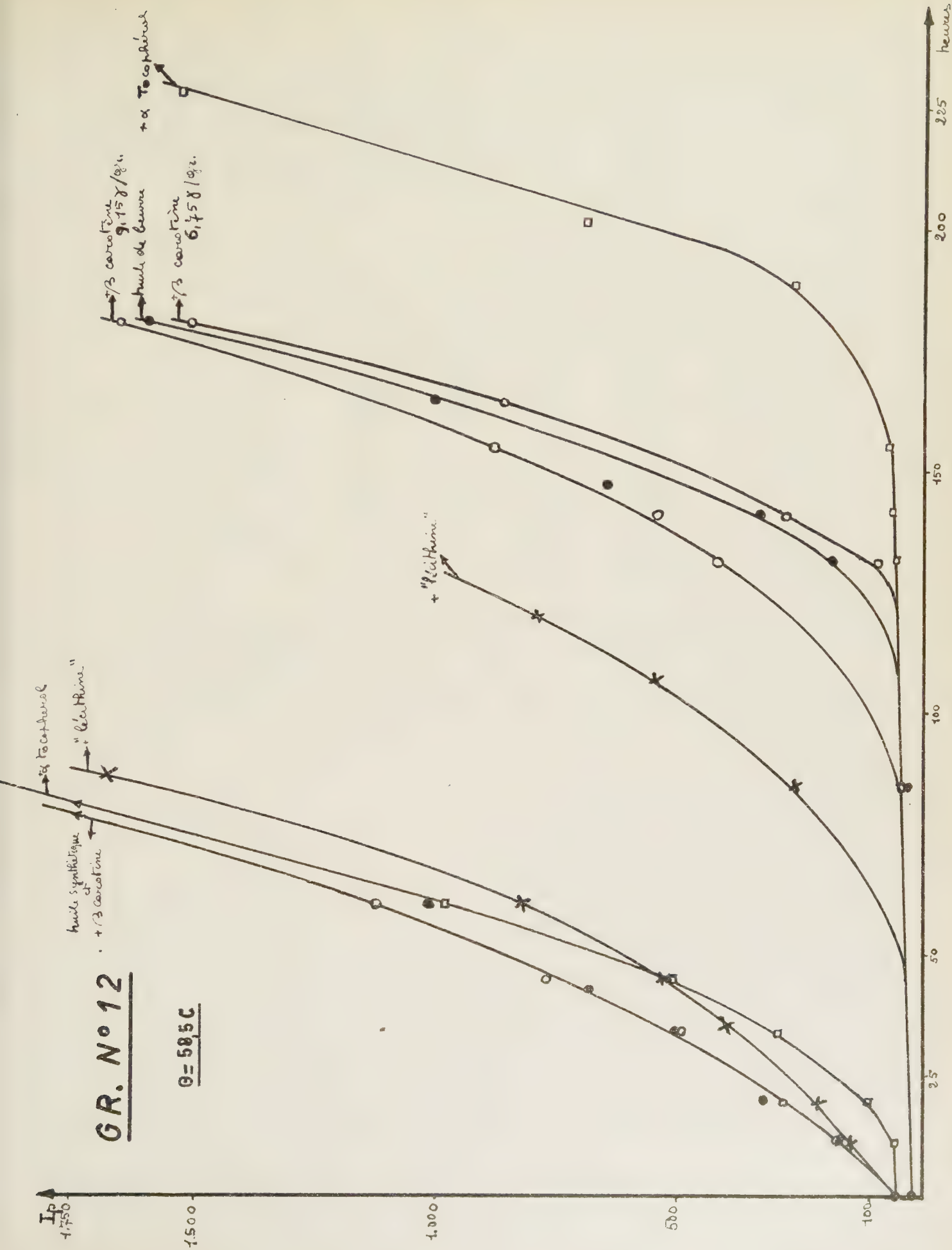
100

150

200

225

heures



- 1.- huile de beurre synthétique (HS)
- 2.- HS + 5.4 microgr./gr. de β carotène (C₅)
- 3.- HS + 37 microgr./gr. d' α tocophérol (T₃₇)
- 4.- HS + 0.195% de "lécithine" (L₁₉)

Résultats

heures	HS	C ₅	T ₃₇	L ₁₉
0	49	-	-	-
11	165	165	51	142
19½	325	280	119	210
34	510	495	295	-
25½	-	-	-	410
42½	685	-	-	-
44½	-	775	515	530
60	1035	1120	985	820
85	2065	2530	-	-
86½			1980	1675

On discerne peu de différences, vraisemblablement à cause de l'indice de peroxyde élevé du départ, sauf dans le cas du tocophérol, où une courte période d'induction se remarque.

Le carotène n'a pas d'action et la lécithine possède un léger pouvoir antioxygène.

- - - -

- 5.- huile de beurre naturelle (HB)
- 6.- HB + 6.75 microgr./gr. de β carotène (C₆)
- 7.- HB + 9.15 microgr./gr. de β carotène (C₉)
- 8.- HB + 34.7 microgr./gr. d' α tocophérol (T₃₄)
- 9.- HB + 0.24% de "lécithine" (L₂₄)

Résultats

heures	HB	C ₆	C ₉	T ₃₄	L ₂₄
0	20	-	-	-	-
85	25	38	28	32	255
106½	-	-	-	-	550
119½	-	-	-	-	795
131½	185	95	425	50	
141	340	280	550	62	
155	-	-	890	66	
146½	655	620	-	-	
164	1010	865	-	-	
179½	1600	1510	1650	-	
188				270	
201				700	
227				1530	

L'action antioxygène de l' α tocophérol est ici importante.

La "lécithine" se remarque par une influence pro-oxygène nette.

Quant au carotène, il est légèrement antioxygène à la teneur de 6.75 p.p.m. et devient pro-oxygène si celle-ci s'élève à 9.15 microgr./gr. Ce dernier fait peut être expliqué grâce aux observations faites au cours des essais effectués lors de la mise au point des méthodes de contrôle de l'oxydation. Le léger chauffage que nous avons fait subir à l'huile, lors de la dissolution du carotène, a provoqué une destruction notable de celui-ci, et les produits de décomposition seraient pro-oxygènes. Rappelons que le traitement thermique de l'huile pour y dissoudre du gallate d'éthyle, avait, d'après nos mesures spectrophotométriques, détruit 27% du carotène naturellement présent (cf. 2ème. partie, chap. II, III, B). Aussi, une inversion d'action par augmentation de la concentration devient-elle compréhensible.

Toujours d'après les essais mentionnés dans la partie précédente (cf. 2ème. partie, chap. II, III, A, 1, a), 1°), le cuivre, toujours présent (normalement à une teneur de l'ordre du p.p.m.) peut jouer un rôle.

Mais de cet essai, il faut surtout tirer les conclusions suivantes : la teneur élevée en peroxydes de l'huile synthétique au départ, tend à masquer

l'action des produits additionnés, et d'autre part, l'on ne peut utiliser comme moyen de dissolution le chauffage de l'huile, si léger fût-il.

AUTRES ESSAIS

Pour surmonter ce dernier obstacle, inattendu, nous avons songé à utiliser des solvants. Mais cette façon d'opérer n'a pas été satisfaisante. Nous avons, au cours de plusieurs essais, testé divers solvants : éther de pétrole, éther sulfurique, acétone, éthanol, méthanol. Les résultats étaient variables, souvent non reproductibles et aucun des solvants n'était absolument sans action.

D'autre part, l'introduction du solvant, difficile à éliminer complètement (à l'échelle moléculaire : pratiquement impossible en général), constitue un nouveau facteur susceptible d'interférer.

Aussi l'emploi de solvants est-il à prohiber.

- - - - -

C O N C L U S I O N
=====

Une huile synthétique très peu oxydée est nécessaire : autrement, seuls les corps actifs à action catalytique ($\pm$) très marquée, peuvent être testés.

En aucun cas, un léger traitement thermique ou l'emploi de solvants ne peuvent être utilisés comme moyens de dissolution.

Ces deux remarques sont également valables pour l'huile de beurre naturelle.

- - - - -

S'ajoutant aux diverses difficultés techniques et théoriques, nous constatons la faible rentabilité que représente l'emploi d'huile de beurre synthétique : longue durée de la synthèse et rapide consommation de la matière première.

Aussi, force nous est de conclure :

L'emploi d'huile de beurre synthétique doit être abandonné pour les essais courants.

x

x

x

H U I L E N A T U R E L L E =====

SUR HUILE TELLE QUELLE

CHAPITRE I

A C T I O N D U F R O I D

Même en prenant la précaution de toujours acheter la même marque de "contrôle" de beurre, la période d'induction de l'huile peut être très variable, suivant la fabrication et la saison (le % d'acide gras insaturés est normalement plus élevé en été).

Nous avons cependant observé par recoupements, des variations entre des huiles conservées au freezer (-20°C.) et les mêmes utilisées immédiatement. Cette anomalie nous a tout naturellement conduits à étudier si le froid en lui-même ne pouvait avoir une action retardatrice - chose qui, à première vue, semble hors de propos.

- - - - -

Des essais d'oxydation ont eu lieu à 58,5°C., comme d'habitude en plaques de Pétri, à l'obscurité, le contrôle se faisant par dosage iodométrique des peroxydes, exprimé en microgrammes d'oxygène actif par gr. de matière grasse.

Pour ne pas alourdir le texte, nous ne joignons pas les graphiques correspondants : les courbes obtenues ont toutes la même allure que celle que l'on peut observer au graphique n° 8.

Essai n°1

Nous constatons une différence nette entre les périodes d'induction (p) d'une huile de beurre fraîche (HB) à bas indice de peroxydes, conservée dans les mêmes conditions

13 jours à	-20°C. :	p = 160 heures	(freezer)
	+ 5°C. :	p = 130 heures	(frigo)

Une variation en ce sens est bien entendu prévisible, malgré les précautions prises (flacons scellés, gaz inerte), mais pas aussi importante.

Essai n°2

Celui-ci nous montre qu'après 37 jours, aucune différence ne subsiste entre l'huile (HB) conservée au freezer et au frigo : p = 90 heures, tandis qu'une nouvelle huile fraîche a, comme précédemment, une période d'induction égale à p = 130 heures.

Ces deux essais nous incitent à étudier le problème systématiquement.

Essai n°3

Nous refroidissons de l'huile à -20°C. (freezer) et à -86°C. (acétone + carboglace) dans de gros tubes à essais (20 x 150 mm.); l'huile solidifiée est doucement fondue au bain-marie (50°C.) dans le tube à essai avant sa mise en plaques. Toutes ces opérations sont bien entendu standardisées.

Les résultats sont variables

a) à -20°C.,	5'	p = 170 heures	+
	10'	p = 180 heures	++
	30'	p = 205 heures	+++
b) à -86°C.,	3'	p = 125 heures	
	10'	p = 165 heures	+
	30'	p = 115 heures	

Ainsi, à -20°C, l'action retardatrice augmente avec la durée tandis qu'à -86°C., on constate le passage par un optimum.

Il convient de faire remarquer qu'un certain laps de temps est nécessaire avant que toute la matière grasse soit portée à la température désirée.

Essais n°4 et 5

Nous mettons à l'épreuve comparativement sur de l'huile de beurre synthétique et naturelle, les deux traitements ayant donné des résultats appréciables, soit 30' à -20°C. et 10' à -86°C.

Mais les variations sont très faibles, quoique dans le même sens.

A présent, lors de la préparation d'huile de beurre, en plus de la fusion + centrifugation (vers 40-50°C. 30' à 3.000 t/min.), nous filtrons l'huile sur papier filtre huilé : des traces de lait écrémé peuvent influencer, avons-nous constaté.

Essai n°6

Nous opérons à présent en petits flacons (du type employé en médecine) d'une contenance de 23/24 cc., remplis d'huile à ras du bord. A certains, 0.15 cc. de lait écrémé de beurre sont additionnés. Le bouchon de caoutchouc est remplacé par un bouchon de liège.

De ces flacons, simultanément 12 -dont 3 additionnés de lait écrémé (L.E.)- sont placés dans le freezer (-18°C.) et 6 -dont 3 avec L.E.- dans le frigo (+ 5°C.).

Nous les sortons à intervalles déterminés, nous fondons doucement l'huile et nous mettons celle-ci à oxyder en plaques de Pétri à 58,5°C.

Voici les résultats; les chiffres indiquent le nombre d'heures (p'') qu'il a fallu à l'échantillon pour atteindre un indice de peroxydes égal à 450;

A. Huile

Témoin : p'' = 310 h.

- 18°C., 15 h.	p'' = <u>369</u> h.	+ 5°C., 15 h.	p'' = <u>311</u> h.
24 h. (1 j.)	p'' = 353 h.	2 j.	p'' = <u>355</u> h.
2 j.	p'' = 337 h.	4 j.15 h.	p'' = 319 h.
4 j.15 h.	p'' = 321 h.		
8 j.	p'' = 353 h.		
12 j.	p'' = 357 h.		
16 j.2 h.	p'' = 359 h.		
21 j.16 h.	p'' = <u>365</u> h.		
30 j.16 h.	p'' = 315 h.		

B. Huile + lait écrémé de beurre

Témoin : p'' = 330 h.

- 18°C., 15 h.	p'' = <u>391</u> h.	+ 5°C., 15 h.	p'' = <u>338</u> h.
2 j.	p'' = 375 h.	2 j.	p'' = <u>373</u> h.
4 j.15 h.	p'' = 352 h.	4 j.15 h.	p'' = 358 h.

En plus de l'action retardatrice (-) constatée dès le 1er. échantillon, trois optima (=) sont enregistrés.

Nous voyons que le lait écrémé possède un pouvoir antioxygène mais que

sous l'angle : action du froid, sa présence ne semble pas influencer puisque les variations relatives par rapport au témoin sont du même ordre de grandeur.

Cependant, une critique peut s'élever contre la façon d'opérer et jeter le doute. Cette critique est la même que celle que l'on peut adresser au test de Swift : chacun des essais ne se fait pas par rapport à un témoin; les échantillons sont ajoutés dans l'étuve au fur et à mesure.

Aussi allons-nous mettre une dernière série d'essais en route pour prévenir cette objection.

Essai n°7

Une huile fraîchement préparée est séparée en deux fractions. La première est répartie, comme précédemment, en quatre petits flacons que nous mettrons dans le freezer et que nous ressortirons après des temps déterminés:

- ½ h. (I)
- 1 h. (II)
- 1½ h. (III)
- 2 h. (IV)

Après douce fusion de l'huile, celle-ci est mise en plaques à l'étuve, en même temps que l'huile de la première fraction, conservée à température ambiante :

- 0 h. (V)
- 1 h. (VI)
- 2 h. (VII)

Donc , en étant stricts, seules 2 paires : échantillon huile traitée + témoin existent

(1) VI témoin de II

(2) VII témoin de IV

Résultats

heures	V
66	46
282	200
308	705
327 ½	1105

heures	I	III
64	-	8
65	11	-
280	-	300
281	180	-
304 ½	630	-
306	-	820
326	-	1200
327	1100	

heures	VI	II
65	7	9
259	105	-
281	570	48
307	980	285
326		705

heures	VII	IV
63	7	7
258	227	-
280	755	490
306	1300	1070
325		1240

Les quatre échantillons mis préalablement à -18°C . s'oxydent tous moins vite que les trois témoins (V à VII). A première vue, ce résultat est bien entendu discutable, mais ce qui est important, c'est que parmi les quatre échantillons traités, il y en ait un (II) qui s'oxyde le moins vite

	I	$p'' = 295$	$(-18^{\circ}\text{C}., \frac{1}{2} \text{ h.})$
(1)	II	$p'' = \underline{314}$	1 h.
	III	$p'' = 288$	$1\frac{1}{2} \text{ h.}$
(2)	IV	$p'' = 278$	2 h.)

tandis qu'il y a progression régulière chez les trois témoins

	V	$p'' = 295$	$(+20^{\circ}\text{C}., 0 \text{ h.})$
(1)	VI	$p'' = 277$	1 h.
(2)	VII	$p'' = 267$	2 h.)

Ces dernières variations (V à II), légèrement plus importantes que prévues, doivent être dues à une légère baisse de température lors des deux premières heures, à cause des ouvertures et fermetures de l'étuve.

Il n'en subsiste pas moins

- que les variations ont lieu dans le sens prévu, en particulier pour les deux couples (1) et (2)

	"Témoin"	"Traité"
(1)	VI: $p' = 277$	II: $p' = 314$
(2)	VII: $p' = 267$	IV: $p' = 278$

- que l'échantillon II, traité 1 h. à -18°C ., s'oxyde le moins vite de tous les échantillons. Même par rapport à l'huile départ (V : 0 h.), on constate un décalage.

Les différences enregistrées sont faibles : de l'ordre de 10 à 15% de p'' et peuvent jeter le doute.

Mais au cours de tous nos essais, quelles que soient les conditions expérimentales, nous avons toujours constaté ces légères variations, et dans le même sens.

Aussi est-il permis de conclure que le froid doit avoir une action.

Essai n°8

Cette action, à première vue difficile à expliquer, nous a amenés à faire un bref essai pour examiner l'éventuel bien-fondé d'une hypothèse émise.

Celle-ci était la suivante : si des molécules portées à un état d'énergie supérieure (augmentation de la température; irradiation aux U.V.) voient brusquement leur énergie abaissée, il y aurait une certaine désactivation de celles-ci. Ici, nous songeons plus particulièrement aux radicaux libres, promoteurs des réactions en chaîne.

Nous avons mis de l'huile de beurre en plaques de Pétri, à température ambiante, sous irradiation aux U.V. Après une journée, nous avons arrêté l'irradiation et fait quelques contrôles après des temps déterminés, la plaque restant à température ambiante, à la lumière.

Résultats

temps	indice de peroxyde
0	1220
15'	<u>1100</u>
10'	1150
1h.	1150
1½jour	1350

Nous constatons donc une légère chute de la teneur en peroxydes, puis l'oxydation suit à nouveau doucement son cours.

Cette observation n'est pas négligeable.

- - - - -

C O N C L U S I O N

=====

Suite à nos essais, particulièrement n° 6-7-8, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- les peroxydes seraient des catalyseurs d'oxydation. A présent, c'est chose admise.

Par ce traitement, il y aurait destruction partielle de ceux-ci.

Ainsi que nous-mêmes, d'autres chercheurs ont d'ailleurs observé pour les huiles oxydées mises en frigo ou au freezer le soir, des baisses de l'indice de peroxyde allant jusqu'à 20-25% si le contrôle, au lieu d'être immédiatement effectué, l'était le lendemain matin.

- Une des deux formes peroxydiques serait plus active que l'autre, c.à.d. plus apte à promouvoir des réactions en chaînes.

L'abaissement de température provoquerait une transformation mutuelle des deux formes, autrement dit, une isomérisation.

Ces deux hypothèses sont d'ailleurs à rapprocher des remarques formulées par MERCIER et PAQUOT (46), lesquels constatent une isomérisation de l'époxy-peroxyde de l'oléate de méthyle autoxydé à 110°C., en hydroperoxyde, par conservation en frigo. Et en même temps, l'indice de peroxyde baisse.

- Un abaissement de l'état énergétique doit provoquer des désactivations de molécules, et d'une façon générale, lors d'un changement d'état, un certain laps de temps est nécessaire à la réorganisation du régime d'oxydation, pour la "réadaptation" des molécules au niveau de l'énergie fournie : température - hv (cf. essai n°8 aux U.V.). Les anomalies observées traduiraient cette réadaptation.

- - - - -

Fouiller plus avant ce problème offre un intérêt certain, mais il ne cadre pas du tout avec notre sujet : aussi devons-nous nous limiter et retenir de ces essais que nous devrons en principe toujours travailler sur huile fraîche.

Et également que cette huile doit être soigneusement centrifugée, puis filtrée pour éliminer d'éventuelles traces de lait écrémé, lequel a une action antioxygène.

x

x

x

x

x

x

Dans les chapitres II, III et IV, nous ne joignons pas les graphiques correspondant à nos essais d'oxydation à 25°C.

Vu l'hétérogénéité de l'oxydation, ceux-ci seraient en effet peu clairs.

Nos conclusions sont basées sur l'examen attentif des chiffres exposés, lesquels sont représentatifs de l'évolution de l'autoxydation de la matière grasse : nous prenons en effet la précaution, lors de nos prélèvements, de toujours les faire en double : le premier dans la zone la moins oxydée, le second dans la zone la plus oxydée.

x

x

x

CHAPITRE II

I N F L U E N C E D E L ' E T A T P H Y S I Q U E D E L A M A T I E R E G R A S S E

Nous avons détaillé précédemment (cf. 2ème. partie, chap. III, I) les diverses causes de l'hétérogénéité de l'oxydation à 25°C.; entre autres, nous signalions d'éventuelles fusions et solidifications des tri-insaturés présents (point de fusion plus bas) à la suite de légères variations de température dans l'étuve (surtout l'été).

Nous vérifions ici cette cause tout en nous demandant si, d'une façon plus générale, l'état physique de la matière grasse n'influe pas.

Rappelons qu'à 25°C., nous ne sommes qu'à quelques degrés en-dessous du point de fusion de l'huile de beurre. Celui-ci est d'ailleurs variable suivant les saisons, et en été, il est plus bas, l'huile contenant une proportion plus forte d'acides gras insaturés.

D'autre part, les points de fusion et de solidification ne sont pas identiques; il existe un éventail de températures, variable d'ailleurs suivant les conditions expérimentales, entre lesquelles l'huile se présente sous un état physique intermédiaire entre l'état solide et liquide, ou sous formes cristallines diverses. Le polymorphisme qui caractérise tous les glycérides est d'ailleurs chose connue actuellement (97).

Nous avons mis, à 25°C., deux plaques de Pétri contenant la même huile de beurre fraîche (25,05 gr.; $\pm$ 0.05 gr.), mais

(I) - préalablement, l'une est "figée" comme d'habitude en frigo (soit 15° à +5°C.)

(II)- tandis que l'autre ne subit pas de traitement.

L'échantillon (II) présente l'état intermédiaire dont nous parlions plus haut. L'apparence est celle des cristaux dits "liquides" (état mésomorphe); nous nous trouvons vraisemblablement devant un mélange de diverses formes cristallines non syncristallisables (allotropie) et certains des triglycérides doivent être présents à l'état liquide, soit que leur point de fusion soit inférieur à 25°C., soit qu'il y ait surfusion. En résumé, l'huile offre l'aspect

homogène d'un liquide trouble, semi-cristallisé, plus ou moins visqueux.

En général (97), les triglycérides mélangés, contenant des acides gras insaturés, parmi lesquels des composés cis-, peuvent à l'état solide se présenter sous plusieurs formes, lesquelles peuvent être au nombre de cinq : 1 forme vitreuse (γ) et quatre formes cristallines (α , β'' , β' , β). Elles sont rangées dans l'ordre d'un point de fusion croissant de γ à β .

Parmi celles-ci, les formes stables sont : α et β ; β'' et β' sont des formes transitoires et γ se transforme habituellement en α rapidement.

Les quatre premières formes : γ , α , β'' , β' , seraient monotropiques, c.à.d. que la modification cristalline est irréversible et ne s'effectue que dans le sens de l'obtention de cristaux à point de fusion plus élevé.

Lorsqu'il n'y a pas de composés cis- présents, l'une des formes monotropiques (β'') disparaît. L'exemple le plus courant de ces composés sont l'acide oléique (cis-9, octadécénoïque - θ_f °C. : 13,4), présent naturellement dans l'huile de beurre à raison de 20 à 30%, et son isomère trans- : l'acide élaïdique (trans-9, octadécénoïque - θ_f °C. : 43,7), qui n'est pas un acide gras naturel, mais qui apparaît dans les huiles notamment lors de l'hydrogénation de celles-ci : la transformation peut atteindre 30 à 40% de l'acide oléique présent (98).

Lorsqu'on refroidit le triglycéride très rapidement, on obtient la forme vitreuse (γ), laquelle se transforme assez rapidement en α , puis successivement, mais très lentement, en β'' , β' et β .

Mais tout dépend des conditions expérimentales, parce que l'on peut très bien passer directement de α à β p.ex. Un refroidissement normal amène la formation de cristaux du type α , lesquels subissent les mêmes modifications structurales que celles que nous venons de citer.

Il convient de souligner que l'éventail des températures de fusion entre les formes γ et β est grand - de l'ordre de 20 à 25°C. p.ex. pour des disaturés (97).

	γ	α	β''	β'	β
2- oléodipalmitine	12.0	21.5	29.0	35.0	37.5
2- oléodistéarine	23.0	29.5	37.0	41.5	43.5
				(en °C.)	

En regard de ces chiffres, nous citons la structure triglycéridique de l'huile de beurre (99). Celle-ci, comme toutes les huiles et graisses d'origine animale, suit approximativement la règle de distribution des acides gras suivant les lois du hasard ("random distribution").

Nous avons en moyenne, en concentrations moléculaires :

- 30% de trisaturés
- 35% de mono-oléo-disaturés
- 35% de di-oléo-mnosaturés

Les proportions sont très variables suivant l'origine et la saison.

D'autre part, l'examen d'un diagramme d'état : $P f(T)$, d'une substance dimorphe, présentant le phénomène de monotropie, nous fait comprendre la coexistence possible d'une forme à l'état liquide, l'autre à l'état solide (100).

Ce petit exposé théorique a son importance : les points de fusion que nous avons cités donnent toute leur valeur à l'hypothèse émise : présence de triglycérides à l'état liquide au sein de la masse de l'échantillon. D'autre part, vu la durée de nos essais d'oxydation, des modifications de structure cristalline ont certainement lieu, et il n'est pas exclu que la cinétique d'oxydation soit différente, ne fût-ce que par les légères variations de température qui accompagnent - dans l'huile - ces transformations. Enfin, nous nous rendons compte de l'importance que peut avoir la standardisation de la manipulation lors du refroidissement des émulsions en vue de les figer.

Voici les résultats (en indices de peroxyde) de l'essai d'oxydation effectué sur la même huile, mais dont l'un des deux échantillons ne subit pas de redroidissement :

jours	"figée"	"non figée"
	I	II
108	40	38
145	55	60-10
153	-	100-160
161	62-72	260-470
167	75-90	295-425
177	175	465-880
197	925-970	1580-2360

Deux chiffres sont indiqués lorsque l'écart entre les deux mesures (le contrôle se fait toujours en double) dépasse quelques %. Ces différences ne doivent pas surprendre : lorsque l'oxydation de la plaque de Pétri est hétérogène, ce qui se discerne à vue d'oeil par la décoloration non uniforme, nous faisons un prélèvement dans les deux zones "extrêmes" d'oxydation.

Nous constatons donc que l'huile non figée (II) s'oxyde nettement plus vite : la période d'induction est réduite de 20% environ.

Nous constatons également une hétérogénéité marquée chez ce même échantillon.

Nos hypothèses sont donc vérifiées.

Indépendamment de l'influence que peut avoir le type des cristaux, la présence, au sein de la masse solide, de triglycérides liquides joue en faveur de l'oxydation : n'oublions pas que celle-ci est un phénomène de surface et qu'à partir de cette dernière, elle doit se propager dans la masse. Or, moins on s'écarte de la structure cristalline, plus la mobilité des molécules est grande

- - - - -

Parallèlement, nous avons effectué le même essai, mais avec irradiation aux U.V. en plus (d = 40 cm. env. E = 125 Watts).

Comme nous l'avons souligné précédemment, lors de la mise au point de méthodes d'oxydation (cf. 2ème. partie, chap. III, I, B), la puissance de la lampe est trop grande : l'effet catalytique des rayons ultra-violets est tellement violent qu'il masque l'action des autres agents. D'autre part, par suite d'un indice de peroxydes élevé dès le premier prélèvement, de l'ozone devait se dissoudre dans la matière grasse.

Les résultats avec nos deux huiles (I) et (II) valent cependant d'être signalés :

heures	"figée" I	"non figée" II
13½	390-440	385
20	450-500	360-430
60½	700-840	-
108	-	740
116	800-940	-
213	1100-1200	-
239		1040-1170

Ici, contrairement à nos essais à l'obscurité, c'est l'huile figée (I) qui se distingue par une oxydation plus hétérogène et un peu plus rapide. Nous pensons que l'explication en est la suivante : le volume spécifique de l'huile cristallisée est plus élevé que celui de l'huile à l'état liquide. Ce volume spécifique est d'ailleurs variable suivant le système cristallin.

Dans le cas de l'huile cristallisée, les molécules sont moins serrées qu'à l'état liquide; la diffusion de l'ozone - dont la forte action catalytique est connue - peut donc se faire plus rapidement, et les moindres irrégularités se traduisent par une oxydation locale plus forte.

Ainsi donc nous apparaît - lié aux différentes structures cristallines - un facteur supplémentaire : le volume spécifique de l'huile cristalline, ou autrement dit, l'importance relative des volumes lacunaires dans les mailles cristallines.

- - - - -

C O N C L U S I O N

=====

L'état physique de la matière grasse a une influence sur la vitesse d'autoxydation de celle-ci.

Le polymorphisme des huiles en est la cause principale.

- - - -

Nous devons donc effectuer nos essais d'oxydation en standardisant rigoureusement les manipulations, qui comportent lors de leur mise en route, un refroidissement de l'émulsion en vue de la figer.

Telle est, pour nous, la conclusion pratique de ce chapitre.

x

x

x

EN EMULSION

CHAPITRE III

A C T I O N D E T R A C E S D E M E T A U X L O U R D S (l e C U I -
V R E en particulier) E T D E S G A Z D I S S O U S

Nous avons signalé que la présence de traces de métaux lourds jouait un rôle dans l'hétérogénéité de l'oxydation à 25°C. de l'huile de beurre.

Ce n'est cependant pas uniquement à la suite d'une telle hypothèse que nous avons étudié le sujet.

En effet, lors de nos premiers essais de vérification à 25°C. de l'action de l'émulsionnant et d'antiseptiques, nous avons inclus dans la série deux témoins :

- (T₁) huile de beurre telle quelle
- (T₂) huile de beurre émulsionnée avec 15% d'eau distillée.

Et nous avons constaté des divergences :

Soit p' = le temps nécessaire à l'échantillon pour atteindre un indice de peroxyde égal à 125 (en microgr. ox. actif/gr. matière grasse)

- dans la 1ère. série (T₂) s'oxyde beaucoup plus vite que (T₁). Le pH de l'eau distillée au départ était de 5.8

(T₁) - p' = 103 jours

(T₂) - p' = 28 jours (pH = 5.8)

- dans la 2ème. série, nous constatons également des variations :

(T₁) - p' = 130 jours

(T₂) - p' = 37 jours (pH = 7)

(T₂)' - p' = 10 jours (pH = 8.9)

Aucune conclusion ne peut être tirée de ces résultats, mais notre attention est attirée par le fait que

- 1.- en présence d'eau, l'huile s'oxyde plus vite
- 2.- cette variation est différente suivant le pH.

L'hypothèse la plus valable était la présence de traces de métaux lourds, en particulier le cuivre, lequel est connu pour sa puissante action catalytique dans les phénomènes d'autoxydation.

Le mieux était de vérifier à ce propos, d'abord qualitativement, puis quantitativement, l'eau distillée et bidistillée fournie au laboratoire.

Nous avons en premier lieu examiné l'appareillage, lequel était le suivant :

a) eau distillée : l'eau de ville est en premier lieu épurée : elle passe successivement par une résine échangeur d'anions et une autre, échangeur de cations. Les ions résiduels sont éliminés par électro-osmose.

L'eau ainsi épurée est distillée dans un appareil HYDREX (Soc. Philips et Pain - Bruxelles).

b) eau bidistillée : elle est obtenue par redistillation de l'eau distillée, en présence d'acide sulfurique, dans un appareillage en verre; montage classique : ballon, colonne Vigreux, réfrigérant.

Intérieurement, l'appareil HYDREX est en fer étamé (Sn); par endroits, de la peinture à l'aluminium a été utilisée, et au réfrigérant, il y a un joint en laiton, c.à.d. Zn + Cu.

D'autre part, cet appareil ne comprend pas de colonne de rectification. Par conséquent, le primage est à craindre.

A la suite de cet examen, nous avons recherché qualitativement les divers cations qui pourraient être présents, avec une attention particulière pour le Cu^{++} .

Tests (IOI) :

- | | |
|---|---------------|
| - à la cacothéline (toluène 3.4 dithiol) | pour Sn |
| - à l'alizarine rouge S | pour Al |
| - au pyrogallol à 2% en solution saturée de sulfite de sodium | pour Fe et Cu |
| - à la diméthylglyoxime (en milieu réducteur) | pour Fe |
| - au diéthylldithiocarbamate de sodium | pour Cu |

Dans l'eau distillée, nous constatons la présence de Cu. L'eau bidistillée en semble exempte. L'eau de ville ne contient ni Fe ni Cu, ce qui paraît surprenant à première vue, mais l'est moins lorsqu'on sait qu'en vue de diminuer leur dureté, les eaux sont traitées aux polyphosphates, lesquels séquestrent les métaux lourds, tout comme Ca^{++} et Mg^{++} .

A la suite de quoi, nous avons dosé le cuivre dans l'eau distillée, par le diéthylldithiocarbamate de sodium : $(C_2H_5)_2N-CS-SNa$. Nous utilisons la méthode colorimétrique : 2 éprouvettes rodées, graduées, ($h = 40$ cm. env.), sont remplies avec 200 cc. d'eau. Dans la première se trouve l'eau distillée, dans la seconde l'eau bidistillée (témoin). Puis, on ajoute 20 cc. de NH_4OH (précipitation du Fer comme hydroxyde et complexion du cuivre comme ammine) et 5 cc. d'une solution à 0.5% du réactif utilisé, lequel produit avec le cuivre une coloration rouge.

Avec une pipette contrôlée, au 1/100 cc., on ajoute au témoin x cc. d'une solution de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à 39.3 mgr./100 cc. (soit 100 p.p.m. de Cu^{++}), jusqu'à égalisation des teintes.

Le calcul nous indique que l'eau distillée contient 0.315, soit 0.3 p.p.m. de Cu^{++} .

Une petite observation : le témoin était également coloré, mais très peu : à peine perceptible; il contiendrait donc, lui aussi, du cuivre (rappelons que la sensibilité limite du réactif est de 10 microgr./l. (102), soit 0.01 p.p.m.).

- - - - -

Après ces constatations, nous nous sommes résolus, pour nos essais d'oxydation, à redistiller nous-mêmes l'eau bidistillée une troisième fois, en présence d' H_2SO_4 , mais avec une colonne de rectification plus grande ($h = 45$ cm. environ), emploi de verre Pyrex et élimination de la tête et de la queue de distillation.

La tourie utilisée comme récipient est, en plus du nettoyage rigoureux, traitée au mélange sulfo-chromique et abondamment rincée avec l'eau tridistillée.

C'est d'ailleurs depuis lors que ces mesures rigoureuses, mentionnées lors des "Méthodes d'oxydation" (cf. 2ème. partie, chap. III, I), ont été étendues à toute la verrerie employée pour nos essais d'oxydation.

La tête d'agitation de l'Ultra-Turrax, utilisé pour réaliser les émulsions, est en acier inoxydable, et est également l'objet de soins attentifs.

- - - - -

Nous avons voulu immédiatement vérifier si ces infimes traces de cuivre sont bien à l'origine d'oxydations différentes.

A partir d'eau tridistillée (exempte de cuivre), servant de témoin, nous

réalisons une solution à 0.3 p.p.m. de Cu^{++} .

Mais celle-ci n'est pas obtenue par ajout d'un sel de cuivre : nous préférons agir autrement, en nous rapprochant des conditions dans lesquelles se fait la "contamination cuivrique", ainsi dénommée dans l'industrie. Cela nous a d'ailleurs permis de faire une observation intéressante.

Nous prenons du cuivre tel quel, pur (p.a.) électrolytique, en poudre, dont nous ajoutons quelques cuillerées à de l'eau tridistillée dans un bécher. Nous agitons avec une baguette en verre; le mélange se fait difficilement, car le cuivre en poudre subit le phénomène de flottation.

L'eau est dosée par comparaison avec l'eau distillée dans une éprouvette colorimétrique : mais il n'y a pas égalité de teinte : l'eau distillée contient encore toujours plus de cuivre. Nous continuons à agiter, portons à ébullition : la concentration n'est toujours pas atteinte et semble même moindre qu'à froid. Même observation en mettant le bécher une nuit à 50°C .

Cette observation s'explique par la diminution en gaz dissous, notamment en anhydride carbonique, par chauffage de l'eau; c'est en effet exact, car en faisant barboter à température ambiante, du CO_2 dans notre bécher contenant : eau tridistillée + cuivre en poudre, tout en agitant, nous obtenons une solubilisation telle du cuivre qu'une dilution considérable devient nécessaire, pour réaliser notre solution d'eau tridistillée à 0.3 p.p.m. Cu^{++} .

- - - - -

A 25°C . et à l'obscurité, nous mettons - en plaques de Pétri comme d'habitude - en route les essais d'oxydation suivants :

- | | |
|--|------|
| 1. et 2. huile de beurre telle quelle | (T)' |
| 3. et 4. huile + 0.2% d'antiseptique et d'émulsionnant | (T) |
| 5. (T) + 15% d'eau de ville | |
| 6. + " d'eau épurée | |
| 7. + " d'eau tridistillée | |
| 8. + " d'eau bidistillée | |
| 9. + " d'eau distillée (0.3 p.p.m. de Cu) | |
| 10. + " d'eau tridistillée + Cu (0.3 p.p.m.) | |

Pour l'obtention de l'émulsion, se reporter à : 2ème. partie, chap. I, II et chap. III, I.

Comme nous l'avons déjà signalé, le dosage iodométrique des peroxydes se fait en double et nous indiquons les deux chiffres lorsque l'écart dépasse quelques %, et l'importance de l'écart ne doit pas surprendre parce que lorsque l'oxydation est hétérogène, nous faisons toujours un prélèvement dans la zone la moins oxydée, et l'autre dans la zone la plus oxydée.

Jours	(T) 1	(T) 2	(T) 3	(T) 4	"ville" 5
20	-	-	5-10	-	12.5
67	15	-	14	14	23
152	-	-	-	-	38-49
158	-	-	-	-	39-75
168	46	46-54	55-131	51-116	76-210
171	-	-	-	-	-
188	58-78	-	-	-	-
192	-	55-85	111-570	66-325	64-900
207	52-125	63-77	-545	74-111	54-535
230	77-705	99-820	2250-24440	125-938	59-1430
258	194-1430	-	2190-2490	-	1670-3010
263		315-1360		520-1540	
287			3130-3570		

Jours	"épur." 6	"trid." 7	"bid." 8	"dist." 9	"tr.+Cu" 10
20	-	-	-	7-10	17.5
67	32.5	23.5	25	28	28.5
152	102-182	-	-	63-219	-
158	290-420	-	-	53-128	-
168	350-715	-	-	-	-
171	1150-2195	64-60	56-52	46-162	46-261
188	-	-	-	-	-
192	-	75-80	70-565	855-1040	73-1050
207	2220-2350	81-112	145-415	1350-1630	61-1800
230	2270-2790	187-603	605-1630	2440-2540	571-2250
258	2140-3380	1380-2070	2220-2290	2980-3370	1480-3260
263		-	-		-
287		2500-2600	3260		3400

Nous constatons

1.- peu de variations entre les témoins (1) à (4); on observe (confirmation de nos essais à 58,5°C.) que la combinaison antiseptique x émulsionnant est légèrement pro-oxygène (3) et (4).

2.- l'eau tridistillée n'a pas d'action (7)

3.- l'eau bidistillée (8) est légèrement pro-oxygène, ainsi que l'eau de ville (5)

4.- l'eau distillée (9) et l'eau tridistillée + 0.3 p.p.m. de Cu^{++} (10) sont assez nettement pro-oxygènes.

5.- l'eau épurée (6) est nettement pro-oxygène.

Vu l'hétérogénéité de l'oxydation, il est difficile de chiffrer exactement la période d'induction.

Approximativement, nous avons :

	<u>p'</u>
	230 : (2) témoin huile
	225 : (1) idem
	225 : (4) témoin huile + émulsionnant et antiseptique (T)
soit <u>210</u>	(190 : (3) idem
	210 : (7) eau tridistillée
	190 : (8) eau bidistillée
	180 : (5) eau de ville
	170 : (9) eau distillée
	170 : (10) eau tridist. + 0.3 p.p.m. de Cu^{++}
	150 : (6) eau épurée

Ainsi donc, des traces de cuivre de l'ordre de 0.3 p.p.m. influent notablement : réduction de la période d'induction de 20% environ.

D'autre part, le cuivre agit encore à des concentrations moindres (de l'ordre de 10^{-8}) puisque l'eau bidistillée a encore une légère action pro-oxygène (cf. observations lors du dosage).

D'une façon générale, nous pouvons dire que nos essais d'oxydation confirment nos dosages : ainsi, l'eau de ville n'a qu'une faible action pro-oxygène (traitement aux polyphosphates), et nous n'avons pas décélé de Cu, ni de Fe.

La forte action pro-oxygène de l'eau épurée doit être due à l'introduction d'ions lors du passage par les résines, et à l'imperfection - du moins à notre échelle (10^{-7}) - de l'élimination des ions résiduels par électro-osmose.

Pour mettre à l'épreuve l'observation faite lors de la dissolution de CO_2 , nous avons mis quatre plaques en route :

1 et 2.- témoin huile telle quelle

3.- huile + 15% d'eau bidistillée pH = 5.25

4.- huile + 15% d'eau bidistillée "désaérée" pH = 6.25

L'eau "désaérée" est de l'eau bidistillée mise sous le vide de la trompe (12-20 mm. Hg) $\frac{1}{2}$ h. en agitant.

Résultats

jours	(T) 1	(T) 2	"bid." 3	"bid.désaér." 4
157	58-159	21-196	48-432	-
171	41-570	32-427	77-752	-
198	41-820	15-980	625-1600	96-104
232	52-1735	47-780	2790-3010	335-618
256	-	-	2610-3040	1120-1430
284	135-2470	98-2340	3340-3500	2400-3520

Périodes d'induction approximatives.

p'

200 : (4) - eau bidistillée désaérée

165 : (1) et (2) - témoin huile

150 : (3) - eau bidistillée

On constate une très nette différence entre l'eau bidistillée désaérée et non désaérée. Cette dernière est quelque peu pro-oxygène (cf. dosages), tandis que la première ne l'est pas du tout et paraît même légèrement anti-oxygène. La légère action pro-oxygène de l'eau tridistillée rejoint l'observation faite lors de l'essai précédent.

Les hypothèses que l'on peut émettre à ce sujet sont diverses :

- le CO_2 , ou plutôt l'ion $\text{CO}_3^{=}$ a une action pro-oxygène
- la désaération provoque une insolubilisation des traces de cuivre dissoutes; ceci est d'ailleurs lié à l'action du pH (Cu^{++} précipité aux environs de pH = 5 à 5.5)
- le pH a en lui-même une action (la désaération augmente le pH par

destruction de $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \nearrow$)

- d'autres gaz que le CO_2 sont dissous dans l'eau : O_2 p.ex., quoique la solubilité de ce dernier gaz soit très faible par rapport au CO_2 : environ 30 fois moindre.

- - - - -

C O N C L U S I O N

=====

L'ion Cu^{++} de la phase aqueuse peut influencer grandement à des concentrations infimes (10^{-7} , si pas 10^{-8}), sur l'autoxydation de la phase lipidique.

Sans pouvoir encore définir l'action, nous observons que le pH de la phase aqueuse importe.

Les gaz dissous dans l'eau jouent un rôle important et la teneur en CO_2 est déterminante pour la dissolution dans l'eau du cuivre en contact avec celle-ci.

Pour notre travail, la conclusion pratique est la suivante : opérer avec de l'eau soigneusement tridistillée et avec de la verrerie spécialement traitée.

x

x

x

CHAPITRE IV

INFLUENCE PROPRE DE DIVERS ANIONS A DIVERS PH - CITRATE, PHOSPHATE, CARBONATE, ACETATE

Du moins pour les deux premiers, pas mal de résultats, assez contradictoires d'ailleurs, se retrouvent dans la littérature. Nous ne voulons pas la développer ici pour éviter de nous étendre inutilement sur la question.

Notons simplement qu'en général :

- les citrates sont considérés comme des synergistes, parfois comme des antioxygènes;
- il en est de même pour les phosphates;
- quant aux carbonates et à l'acétate, il n'en est généralement pas fait mention.

Observons qu'il n'est habituellement pas fait état du pH.

Nous avons choisi d'étudier ces anions parce que ce sont les principaux présents dans la phase aqueuse du beurre (à l'exception de l'acétate) et aussi parce qu'ils présentent plusieurs pK : nous proposons en effet d'étudier leur action à $\text{pH} = \text{pK}$, en d'autres termes d'opérer avec des solutions tamponnées.

Rappelons que lorsqu'un acide ou une base se trouve en présence de son sel, les variations de pH sont faibles par ajout de base ou d'acide : on dit qu'il y a effet tampon (103).

On peut approximativement écrire :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log. \frac{(\text{conc. en sel})}{(\text{conc. en acide ou base})}$$

pK étant le logarithme de l'inverse de la constante d'ionisation (ou dissociation) K.

Lorsque la concentration de l'acide (ou la base) et du sel sont identiques, nous avons :

$$pH = pK$$

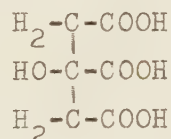
Et c'est à cette valeur du pH que la zone de tamponnement est la plus large. Avec un pareil mélange : 50% acide et 50% sel, le pH est indépendant de la concentration. Cette dernière n'agit que sur la largeur de la zone de tamponnement.

Comme toujours pour les émulsions, les essais d'oxydation ont lieu en plaques de Pétri à 25°C.

Essai n°I

Nous étudions ici l'action que peut avoir l'anion citrate sous forme de sel de potasse.

L'acide citrique



se caractérise par trois acidités, ou constantes de dissociation.

On peut donc réaliser trois solutions tampons.

Nous mettons en route la série suivante :

- | | | |
|------------|---|--|
| 1.- et 2.- | huile telle quelle | (T) ¹ |
| 3.- et 4.- | huile + 0.1% d'antiseptique et d'émulsionnant | (T) |
| 5.- | (T) + 15% d'une solution 0.05 m. de citrate | 3H^+ et $2\text{H}^+ - \text{K}^+$ pH=3.05 |
| 6.- | (T) + 15% " " " " " | $2\text{H}^+ - \text{K}^+$ et $\text{H}^+ - 2\text{K}^+$ pH=4.35 |
| 7.- | (T) + 15% " " " " " | $\text{H}^+ - 2\text{K}^+$ et 3K^+ pH=5.60 |

La concentration molaire de l'anion citrate est donc égale à 0.1 m. d'acide citrique et de citrate de potassium (p.a.) dans les proportions suivantes :

volumes d'acide citrique - de citrate de potassium

5.-	5	:	1
6.-	1	:	1
7.-	1	:	5

Résultats

Jours	(T) ^o	(T) ^o	(T)	(T)	citrate		
	1	2	3	4	pH= 3.05 5	4.35 6	5.60 7
4	-	-	-	-	I4	I3	I2
8	I8	-	I0	-	I4	I3	I8
I0	-	I4	-	I0	-	-	-
I6	I7	-	I3	-	I4	I0	I0
99	50-200	33	50-200	33-II0	-	-	-
I05	50-I40	38	40-90	50-I60	-	-	-
III	70-I00	-	-	40-2I0	-	-	-
I20	45-330	-	-	260-330	-	-	-
I30	-	-	-	425-520	-	-	-
I38	-	-	280-420	-	-	-	-
I4I	-	-	-	II30-I590	-	-	-
I45	-	-	420-580	-	-	-	-
I53	9I5	390		I850	-	-	-
I6I	480-I495	2I0-825			-	-	-
I69	I420	860-I900			-	-	-
I74	I590-2520	I650-I730			-	-	-
I75	3000-2490				-	-	-
I80					80	54	70-I20
I90					II5-I45	48-62	I00-I40
207					300-320	I08	223
2I4					350-375	90-I20	230
22I					520-530	92	300-325
229					730-800	75-I00	455-475
250					I500	II0-I30	880

Evaluer les périodes d'induction est difficile, vu l'hétérogénéité de l'oxydation; nous avons approximativement :

p'

230 : (6) citrate pH = 4.35
 I95 : (7) " pH = 5.60
 I90 : (5) " pH = 3.05
II5-I25 (1 à 4) témoins.

Nous constatons que les témoins sont pratiquement identiques. Une très légère action pro-oxygène de la combinaison A x E se remarque.

Quel que soit le pH, les solutions de citrate révèlent un net pouvoir antioxygène. Comparées entr'elles, c'est la solution à pH = 4.35 qui est la plus active, les deux autres l'étant sensiblement moins, avec une légère différence cependant : la solution à pH = 5.60 est un peu plus antioxygène que celle à pH = 3.05.

Cette vitesse minimum d'oxydation pour pH = 4.35 nous fait songer à une évolution de ce type obtenue lors de l'étude de la cinétique de l'hydrolyse des esters, en portant en ordonnée la constante de vitesse et en abscisse le pH : il existe un pH, dénommé pH_0 , pour lequel la vitesse d'hydrolyse est minimum; ce pH_0 est habituellement compris entre 4.5 et 5 (104).

Il n'est pas exclu que pareillement un pH_0 d'oxydation existe.

- - - - -

Essai n°2

Nous étudions ici l'action des anions phosphate, carbonate, et acétate caractérisés respectivement par 3, 2 et 1 constantes de dissociation. Nous préparons autant de solutions tampons aux pK correspondants.

La concentration en anion est égale à 0.1 m., sauf dans un des échantillons où l'huile de beurre sera émulsionnée avec une solution de concentration double (cf. 11).

Le cation est identique à celui de l'essai précédent : K^+

1.-	huile telle quelle				(T)'
2.- et 3.-	huile + 0.1% d'antiseptique et d'émulsionnant				(T)
4.-	(T) + 15% d'eau tridistillée -				pH=6.20
5.-	(T) + 15% d'une sol. 0.05 m. de phosphate	$3H^+$	et	$2H^+ - K^+$	pH=2.35
6.-	"	"	"	$2H^+ - K^+$ et $H^+ - 2K^+$	pH=6.75
7.-	"	"	"	$H^+ - 2K^+$ et $3K^+$	pH=11.20
8.-	"	"	carbonate	$2H^+$ et $H^+ - K^+$	pH=6.20
9.-	"	"	"	$H^+ - K^+$ et $2K^+$	pH=9.95
10.-	"	"	acétate	H^+ et K^+	pH=4.55
11.-	"	0.1 m.	" phosphate	$2H^+ - K^+$ et $H^+ - 2K^+$	pH=6.75

La solution 8.- n'atteint pas la concentration de 0.1 m en anions $\text{CO}_3^{=}$: il est en effet impossible d'obtenir à température ambiante, par barbotage de CO_2 dans de l'eau, une solution dépassant 0.02 m. environ de H_2CO_3 , vu la faible solubilité du CO_2 .

Résultats

Jours	(T) ^o 1	(T) 2	(T) 3	H ₂ O 4
18	-	-	-	-
22	-	-	-	-
25	-	-	-	-
27	-	-	-	-
33	-	-	-	-
41	-	-	-	-
48	-	19	-	28
58	-	-	-	-
63	-	-	-	-
77	-	-	-	-
82	38-50	-	34	-
86	-	31	-	25
88	-	-	-	-
95	-	-	-	-
105	-	-	-	-
109	-	-	-	-
110	-	35	35	28-44
116	-	-	-	-
123	-	-	-	-
131	-	-	-	-
166	640	565	645	535

Jours	phosphate			carbonate		acétate	phosphate
	pH=2.35 5	6.75 6	II.2 7	6.2 8	9.95 9	4.55 10	6.75 II
18	-	-	-	-	35-105	-	-
22	-	-	-	-	245-550	-	-
25	-	-	61	-	150-270	-	-
27	-	-	II2	-	305	-	-
33	-	-	342-382	80-II5	365	-	-
41	-	-	635-735	275-285	740-580	-	-
48	19	31	1050	475-505	825-875	25	26
58	-	-		675-730		-	-
63	-	-		965		-	-
77	-	-		2200-2520		-	-
82	40-85	55-220				-	-
86	-	30-70				65	45-50
88	-	355				-	-
95	-	395-445				-	-
105	-	452				-	-
109	-	675-715				-	-
110	33	-				44	50
116	-	923				-	-
123	-	1235				-	-
131	-	1750				-	-
166	385					505-510	695

Les périodes d'induction sont approximativement les suivantes :

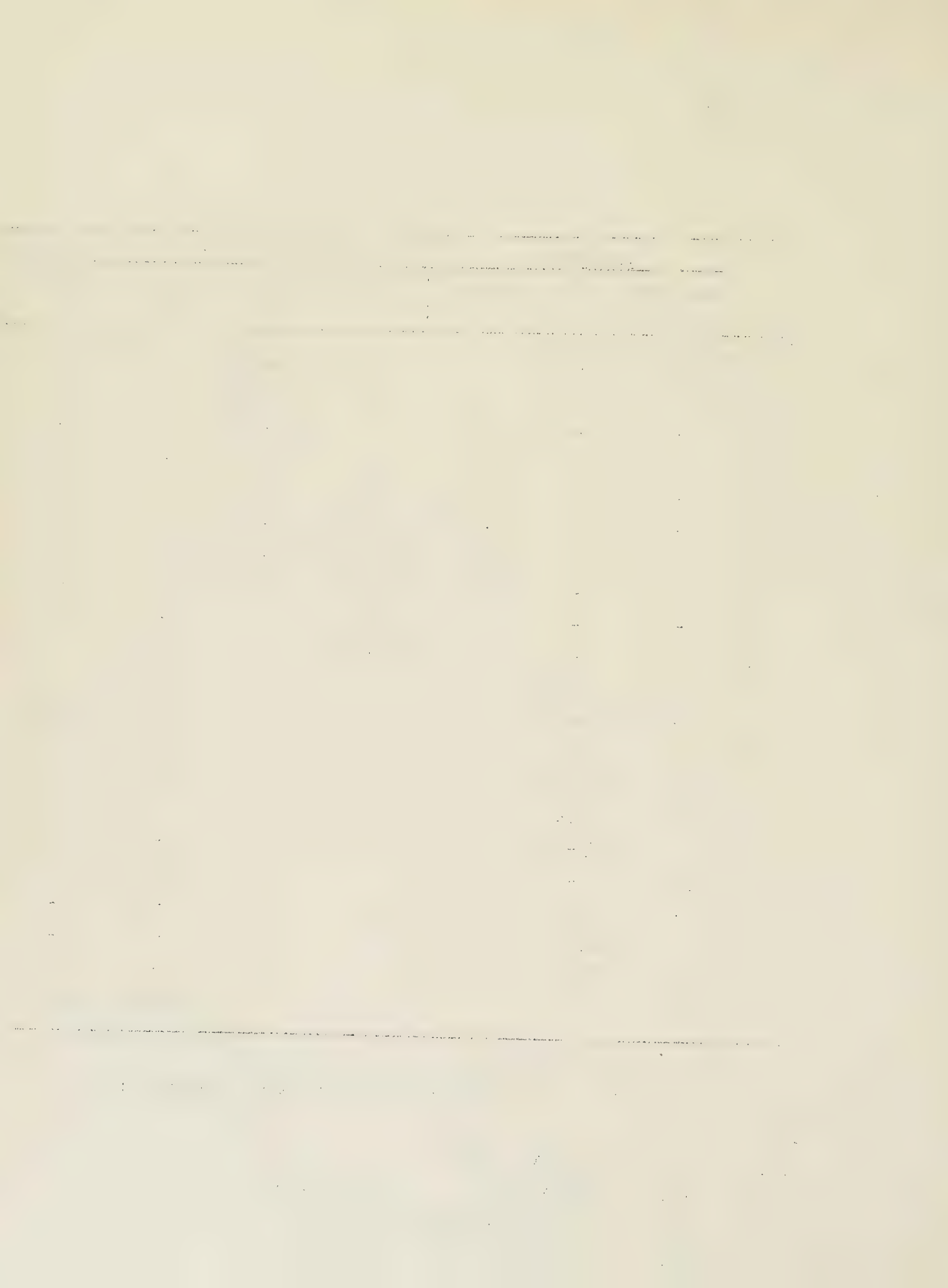
pⁱ

I30 : (1 à 3) témoin huile

(5) phosphate pH = 2.35

(4) eau tridistillée pH = 6.20

(10) acétate pH = 4.55



	(II)	phosphate	pH = 6.75	mais 0.2 m
87 :	(6)	phosphate	pH = 6.75	
35 :	(8)	carbonate	pH = 6.20	
28 :	(7)	phosphate	pH = 11.20	
20 :	(9)	carbonate	pH = 9.95	

Nous constatons donc, suivant leur pH, une grande divergence dans l'action de ces anions. Ainsi, l'anion phosphate, sans effet à pH = 2.35, voit progressivement une forte action pro-oxygène se développer quand le pH de la solution passe à 6.75, puis à 11.2.

L'ion carbonate favorise grandement l'oxydation, et voit également son influence catalytique s'élever par augmentation du pH;

L'acétate (pH = 4.55) et l'eau tridistillée sont sans action.

Mais nous remarquons également qu'une solution de phosphate pH = 6.75 n'a pas d'influence sur le cours de l'autoxydation à une concentration de 0.2 m., alors qu'à 0.1 m., elle est notablement pro-oxygène. Ce dernier phénomène n'est pas explicable à première vue; certains de nos essais sur huile de maïs nous permettront d'émettre une hypothèse (cf. B, chap. III).

x

x

x

CONCLUSIONS

=====

Nous avons examiné divers anions à divers pH.

1.- Les citrates sont antioxygènes, avec une action maximum vers $\text{pH} = 4.35$

2.- Les carbonates sont très pro-oxygènes, et leur activité est accentuée par augmentation du pH

3.- Les phosphates paraissent très pro-oxygènes lorsque l'on élève le pH, et à $\text{pH} = 11.2$, leur influence est comparable à celle des carbonates.

4.- L'acétate est sans action à $\text{pH} = 4.55$.

- - - - -

Nous avons également mis en évidence le rôle important que joue la concentration en anion : l'ion phosphate à $\text{pH} = 6.75$, de pro-oxygène qu'il était à 0.1 m. n'a plus d'action à 0.2 m.

Cette variation suffit à elle seule pour expliquer l'hétérogénéité de l'oxydation, puisque l'on sait qu'il y a évaporation de la phase aqueuse (cf. 2ème partie - Chap. III, I, A).

x

x

x

CHAPITRE V

A C T I O N D U L A I T E C R E M E

I. TEL QUEL

Nous avons d'abord étudié l'action du lait écrémé tel quel.

Ce n'était qu'un simple essai de vérification et de confirmation de l'action antioxygène signalée au chapitre I, lors de nos essais sur l'influence d'un traitement thermique.

Nous mettons à cet effet 3 plaques d'huile de beurre à 58,5°C. (obscurité)

- 1.- huile de beurre fraîche (T)
- 2.- (T) + 2 cc. d'eau bidistillée pH = 6.5 env. (papier Merck)
- 3.- (T) + 2 cc. de lait écrémé frais, provenant de lait entier pasteurisé, centrifugé 5' à 2.500 t/min. pH = 6.5 env.

Il ne s'agit donc pas d'émulsions.

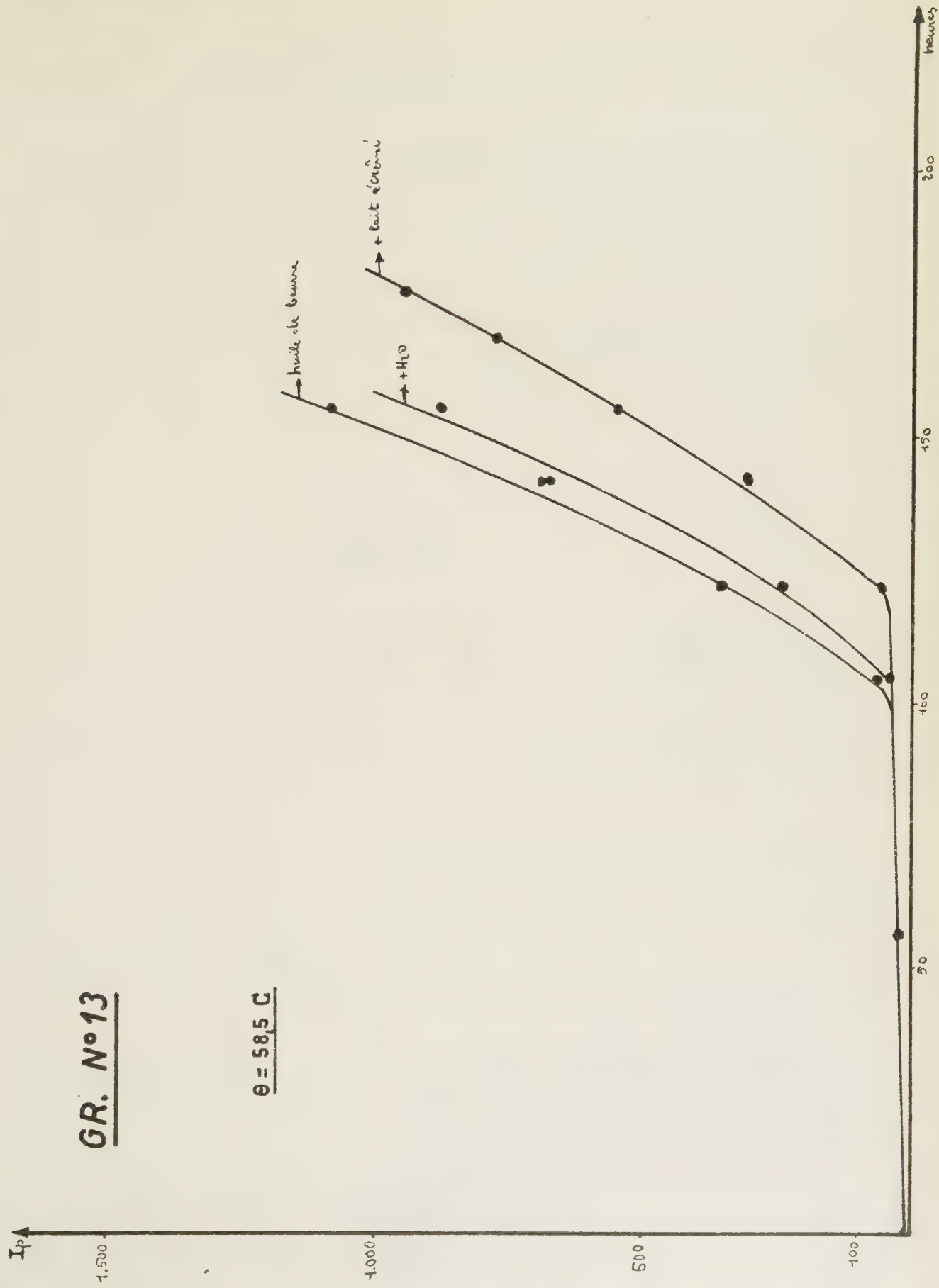
Résultats (cf. graphique n°I3)

Heures	1	2	3
56	21	23.5	20
104 ½	60	32	40
121 ½	360	245	55.5
141 ½	692	685	309
154 ½	1090	885	556
168			778
177			949

Nous constatons que la période d'induction, qui est égale à 10⁴ h. environ pour les deux témoins, passe à 122 h., ce qui est appréciable. D'autant plus

GR. N°13

$\theta = 58,5\text{ C}$



qu'il n'y a pas, comme dans une émulsion, contact intime entre les deux phases. La surface de contact est ici relativement très réduite.

Le lait, produit chimiquement complexe, contient d'ailleurs pas mal de substances susceptibles de motiver l'action retardatrice et il ne faut pas oublier que l'oxydation a lieu à 58,5°C. : à cette température, le lait peut subir des transformations, et notamment, des groupements séquestrants et réducteurs (-SH entr'autres) peuvent apparaître.

Il est d'ailleurs prouvé que des substances antioxygènes apparaissent par traitement thermique du lait et que d'une manière générale, sa capacité réductrice augmente (105).

- - - - -

II. TRAITE

Notre but était ensuite d'étudier le problème de l'action antioxygène du lait écrémé chauffé en milieu alcalin, dont l'influence est connue (105).

Nous avons mis à cet effet, à 25°C., avec et sans irradiations aux U.V., deux séries identiques de plaques de Pétri contenant des émulsions d'huile de beurre et de lait entier, de crème et de lait écrémé, tels quels, chauffés tels quels et en milieu alcalin.

Nous avons constaté des actions antioxygènes diverses, mais à 25°C., sans irradiations aux U.V., des infections viennent jeter le doute sur les résultats obtenus et sous U.V., par suite de leur forte action catalytique, les courbes étaient pratiquement confondues.

Aussi, ne nous est-il pas possible de faire état de ces résultats.

Nous pouvons cependant confirmer l'action antioxygène du lait écrémé traité.

Mais les techniques nous font défaut pour étudier ainsi le problème : c'est ce qui nous a conduit à examiner cette question sur huile de maïs à haute température, évitant ainsi, entr'autres, et l'infection et l'emploi des U.V.

Nous exposerons d'ailleurs pourquoi cette action peut être étudiée sur une autre huile que le beurre.

- - - - -

C O N C L U S I O N

=====

Le lait écrémé tel quel possède déjà un pouvoir antioxygène; celui-ci est nettement accentué par traitement thermique, surtout en milieu alcalin.

Le problème n'est qu'abordé et, pour des raisons techniques, il est abandonné sur huile de beurre.

Il sera poursuivi sur huile de maïs.

x

x

x

Remarque générale

Il nous a semblé au cours de nos nombreux essais d'oxydation sur huile de beurre que l'examen de la pente au cours de la période d'induction pourrait être intéressante.

Pareille étude est difficile car la variation de l'indice de peroxyde est faible, et d'autres moyens, physiques, devraient être utilisés.

Mais il n'empêche que nous avons pu remarquer que :

- la pente de la période d'induction est variable et, parfois, traduit déjà une action anti- ou pro-oxygène que nous constatons par après.

- l'indice de peroxyde à partir duquel a lieu le "démarrage" de l'autoxydation est variable, quoique se confinant généralement entre les valeurs 30 et 100.

- une "cassure" se discerne parfois dans la droite correspondant à la phase de latence, c.à.d. que la pente prend une valeur plus élevée.

Pareil fait a été observé sur de l'huile additionnée d'antioxygène : il se pourrait très bien que cette "cassure" révèle la fin d'action de l'antioxygène.

- - - - -

B . H U I L E D E M A I S
=====

CARACTERISTIQUES ET COMPOSITION

Les caractéristiques et la composition de l'huile de pois sont variables en elles-mêmes, et dépendant également de l'origine.

Voici les valeurs courantes d'une huile commerciale, d'après ECKEY (106) :

<u>Caractéristiques</u>	<u>Spécimen</u>			
	n°1		n°2	
Indice d'iode	109	à	133	126,5 124,8
Indice de saponification	187	à	196	189
Insaponifiable (%)	0,8	à	2,9	1,95
<u>Acides gras (en %)</u>				
myristique	0,1	à	1,7	0,5
palmitique	8	à	12	9,7
stéarique	2,5	à	4,5	3,6
<u>Total des saturés</u>	<u>12</u>	(10,6)	à (18,2)	<u>18</u> 15,8 13,8
hexadécénique	0,2	à	1,6	0,2
oléique	19	à	49	21,9 30,4
linoléique	34	à	62	61,7 55,6
linolénique	0,0	à	2,9	0,6
<u>Total des insaturés</u>	<u>88</u>	(53,2)	à (115,5)	<u>82</u>

La présence d'acide linolénique est discutée. Il en est de même pour d'éventuels acides gras insaturés en dessous de C₁₈.

Sur huile raffinée, l'insaponifiable représente en moyenne 1,03 à 1,6%.

d'après BAILEY (107)

JAMIESON (108)

INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué précédemment, ce sont des raisons techniques qui nous ont poussé à utiliser l'huile de maïs comme substrat expérimental. L'imprécision due à l'hétérogénéité de l'oxydation des émulsions d'huile de beurre (25°C.) et principalement la durée (6 à 10 mois) du test, ont motivé notre décision.

A présent, nos essais ne prennent qu'une journée, en partie grâce à l'oxydabilité plus grande de l'huile de maïs, en partie parce qu'un test rapide et valable a été mis au point.

Aussi, peut-on rapidement être renseigné quant à la voie sur laquelle nos recherches doivent être conduites.

Retenons que l'huile de beurre contient environ 35% d'acides gras insaturés, (pratiquement = oléique) et 0.4% d'insaponifiable, tandis que l'huile de maïs présente une proportion d'environ 85% d'acides gras insaturés (pratiquement = oléique + linoléique, 1 : 1,5) et 1% d'insaponifiable (huile raffinée).

Tous les essais d'oxydation ont été effectués sur de l'huile de maïs commerciale (donc vraisemblablement : raffinée, décolorée et désodorisée) et, sauf mention particulière, ceux qui sont décrits dans cette section, ont eu lieu en appareil SWIFT modifié (cf. 2ème. partie, chap. III, II) à 85°C., avec dosage régulier des peroxydes par détermination iodométrique (cf. 2ème. partie, chap. II, II-A-1 et III-A-1).

Les contrôles se font en double et les chiffres expriment la moyenne en microgr. d'ox. actif par gr. de matière grasse.

La précision de ces dosages a toujours été très bonne : erreur inférieure à 1%. Lorsque ce n'est pas le cas, les deux chiffres sont mentionnés.

- - - - -

CHAPITRE I

ACTION DU LAIT ECREME TEL QUEL ET CHAUFFE EN MILIEU ALCALIN, DES PRODUITS DE REACTION DE MAILLARD, ET DU CUIVRE

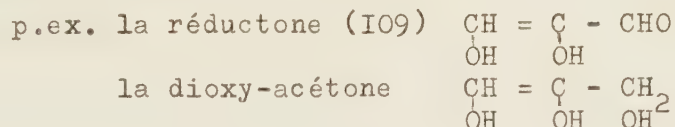
I. INTRODUCTION

Cette étude fait suite à la même que nous avons abordée sur huile de beurre.

Sur celle-ci, nous avons constaté l'effet antioxygène du lait écrémé tel quel, et d'autre part, confirmé celui, très net, du lait écrémé chauffé en milieu alcalin (= L.E.C.A.) (IO5).

Cette action peut être due :

- aux produits réducteurs formés



On sait en effet qu'un traitement thermique du lait réduit le rH. D'autre part, on admet que lors de cet abaissement du potentiel d'oxydo-réduction, apparaissent des groupes -SH aptes à complexer les métaux (II0).

- aux produits de réaction de Maillard : sucres x protéines.

La réaction de Maillard a été beaucoup étudiée et il est prouvé que la "réaction de brunissement" (browning reaction) comprend la condensation des amino-acides avec les produits de dégradation des hydrates de carbone (III).

Les aldehydes réagissent facilement, mole pour mole, avec les acides aminés aliphatiques, et conduisent à des amines, d'ailleurs instables :



Lorsque R et R' sont des radicaux aromatiques, l'amine devient beaucoup plus stable, cristallisable et colorée en jaune. On l'appelle alors "base de Schiff" (II2).

Semblablement, les aldoses peuvent réagir avec les acides aminés, en

donnant des produits de réaction brunâtres, observation qui fut originalement publiée par MAILLARD en 1912.(113).

Nous pensons également vérifier si cet effet antioxygène n'est pas simplement dû à une séquestration des traces de cuivre que contient l'huile, par les amino-acides libérés des protéines par hydrolyse, laquelle est certainement très conséquente, vu le traitement subi. De tels autocomplexes se forment, principalement avec les acides aminés en α (114), et il faut savoir que les acides aminés présents dans le lait, quoique très nombreux, sont pratiquement tous aminés en α (115) (116). De ceux-ci, c'est l'acide glutamique qui, proportionnellement, est le plus important, que ce soit globalement (20% environ) ou individuellement dans chacune des 3 protéines : caséine, lactalbumine et lactoglobuline.

Ainsi comprise, il est facile d'imaginer que l'action antioxygène du L.E.C.A. puisse parfaitement être valable pour d'autres huiles que le beurre.

- - - - -

II. ESSAIS D'OXYDATION

A. En présence d'émulsionnant

Préparation du L.E.C.A - d'après (104)

A environ 400 cc. de lait écrémé cru, d'un pH initial égal à 6.65, nous avons additionné avec agitation constante, une solution de NaOH (p.a.) environ N, jusqu'à atteinte de pH = 11.

Le montage est identique à celui d'une titration électrométrique.

Le lait écrémé alcalinisé est ensuite transvasé dans un ballon tricol permettant à la fois d'agiter, de contrôler la température et d'injecter de l'azote (purifié).

On monte jusqu'à 90°C., puis on refroidit (toujours sous azote). Le pH est ensuite ramené à 6 par de l' H_2SO_4 (p.a.) dilué.

Le produit obtenu est coloré en brun et gélatineux.

Essai n°I

Sous cette rubrique, nous groupons en réalité trois essais.

But

Nous vérifions d'abord si le L.E.C.A. a également, comme nous le supposons, une action antioxygène vis-à-vis de l'huile de maïs. Le fait établi, nous comparons son action successivement à un produit de réaction de Maillard : sucre x amino-acide, puis au sucre et à l'acide glutamique, tous traités pareillement comme le lait écrémé.

Série

Huile de maïs à 0.5% d'émulsionnant

Indice de peroxyde départ (I_p) = 9 à 11

Volumes huile/eau = 50 : 22 cc.

P.M. : glucose = 198,2 (hydraté)

acide glutamique = 147,1

	(papier Merck)
1.- et 2.- huile + eau distillée (T)	pH = 6-7
3.- huile + L.E.C.A dilué (2/22)	pH = 5-6
4.- huile + 0.36% glucose x 0,14% d'ac. glutam. traités	pH = 6-7
5.- huile + L.E.C.A. dilué (2/22), liquide de rétension	pH = 6-7
6.- huile + 0.36% de glucose traité	pH = 6-7
7.- huile + 0.14% d'acide glutamique traité	pH = 6-7
8.- huile + glucose idem 6.-, 3 jours frigo	
9.- huile + "Maillard" idem 4.-, 3 jours frigo	

Résultats

Heures	(T)	(T)	L.E.C.A.	"Mail- lard"	L.E.C.A.	gluc.	glut.	6-:3j.	4-:3j.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	38	26.5	-	-	15	-	17.5	32	14.5
3	-	-	-	26.5	-	41	-	-	-
3 1/2	69	59	-	-	40.5	-	30	56	28.5
4 1/2	-	-	17	-	-	70	-	-	-
5	-	-	-	28	-	-	-	-	-
5 1/2	102	92.5	-	-	75	-	51.5	85.5	51
6 1/4	-	-	24.5	-	-	99.5	-	-	-
6 1/2	-	-	-	39.5	-	-	-	-	-

Conclusions

Nous constatons que :

- le L.E.C.A. a une action antioxygène très nette (3), et celle-ci se confine pratiquement à la fraction brune, gélatineuse (5). Le pouvoir antioxygène diminue par conservation (9)

- le produit de réaction de Maillard : glucosexacide glutamique (4) a une nette action, mais celle-ci diminue par conservation (9) et devient à ce moment pratiquement identique à :

- l'acide glutamique traité (7)

- le glucose dégradé (6) a une action antioxygène, mais moindre, et celle-ci diminue également par conservation (8).

En résumé, toutes ces substances ont une action antioxygène, dans l'ordre décroissant suivant :

- L.E.C.A.	+++++++
- "Maillard" frais	++++++
- "Maillard" conservé 3 jours	+++++
- acide glutam. traité	+++++
- L.E.C.A., fraction liquide	+++
- glucose traité fraîchement	++
- glucose traité, conservé 3 jours	+

Avant de tirer les conclusions, il convient d'abord de comparer les actions de l'acide glutamique et du glucose traités par rapport à leurs témoins, non traités.

Faisons cependant remarquer que c'est l'augmentation de la capacité réductrice - du produit de réaction de Maillard

- du glucose dégradé

- du L.E.C.A.

qui semble être en grande partie à l'origine de leurs propriétés antioxygènes.

Essai n°2

But

La comparaison de l'action des deux di-acides aminés en α , l'acide glutamique (en C₅) et aspartique (en C₄).

Nous nous bornons aux acides aminés car l'essai témoin-glucose nous semble

moins intéressant, vu la température de l'expérience.

Dans notre sixième "tube de Swift", nous mettrons plutôt un produit de réaction de Maillard commercial, glucose x NH_3 , lequel est utilisé pour la coloration des bières.

Série

Huile de maïs à 0.5% d'émulsionnant

I_p départ = 11

Volumes huile/eau = 50 : 12 cc.

P.M. acide aspartique (1 +) = 133.1

1.- huile + eau bidistillée (T)	(papier Merck) pH = 5-6
2.- huile + 0.14% d'acide glutamique (soit env. 0.01 m.)	pH = 3
3.- huile + 0.14% d'acide glutamique traité	pH = 5-6
4.- huile + 0.2% d'acide aspartique (soit env. 0.015 m.)	pH = 2-3
5.- huile + 0.2% d'acide aspartique traité	pH = 5-6
6.- huile + 1% du produit glucose x NH_3	pH = 5-6

Résultats

Heures	(T) 1	"ac.glut." 2	"ac.glut.tr." 3	"ac.asp." 4	"ac.asp.tr." 5	"Maillard" 6
3	41	32	30.5	23	24-36	20
4 ½	56.5	48.5	47.5	34.5	38	29.5
5	73.5	62.5	65.5	42.5	48	32.5

Conclusions

Remarquons en premier lieu l'oxydation moins rapide du témoin : de l'eau bidistillée a été utilisée.

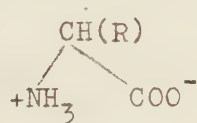
Le produit glucose x NH_3 a une action antioxygène nette.

Nous ne discernons pratiquement aucune différence entre l'acide aminé traité et tel quel. La légère différence observée pour l'acide aspartique doit être due au pH différent de la phase aqueuse.

L'acide aspartique a une action antioxygène plus nette que l'acide glutamique. Celle-ci peut provenir de sa concentration plus élevée, mais aussi de son pH plus bas.

Rappelons que lorsqu'on dissout un acide aminé pur dans de l'eau, cette dernière prend un pH égal au point isoélectrique, pI, lequel correspond à un minimum de solubilité, de conductibilité et de pression osmotique. Les acides aminés sont amphotères : ils subissent 2 dissociations différentes suivant que le milieu est alcalin ou acide (ou plus exactement au-dessus et en-dessous de $\text{pH} = \text{pI}$). A $\text{pH} = \text{pI}$, les deux dissociations auraient même probabilité et en moyenne l'acide-amine serait donc neutre.

On les considère actuellement comme des sels internes (amphions ou zwitterions). Soit un acide-amine quelconque $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, nous avons au point isoélectrique une grande majorité de molécules portant deux charges localisées (II7).



Les points isoélectriques des deux acides aminés testés sont les suivants :

acide glutamique	pI = 3.08
acide aspartique	pI = 2.98

Suite à ces deux essais, notre attention est attirée par :

- l'action que peut avoir le pH (cf. variations)
- l'influence notable de traces de cuivre (cf. eau distillée et bidistillée) ce qui ne fait que confirmer nos essais sur huile de beurre (cf. A, chap. III)
- le pouvoir antioxygène possible des acides aminés par complexion du cuivre.

Essai n°3

But

Vérifier l'action d'un acide aminé en α sur la catalyse de l'oxydation par le cuivre, et examiner dans le même sens, l'influence du L.E.C.A.

Série

huile à 0.5% d'émulsionnant

I_p départ = 12.3

Volumes huile/eau = 50 : 12 cc.

GR. N° 14

$\theta = 85^{\circ}\text{C}$

1.000

750

500

250

100

1

2

3

4

5

6

heures

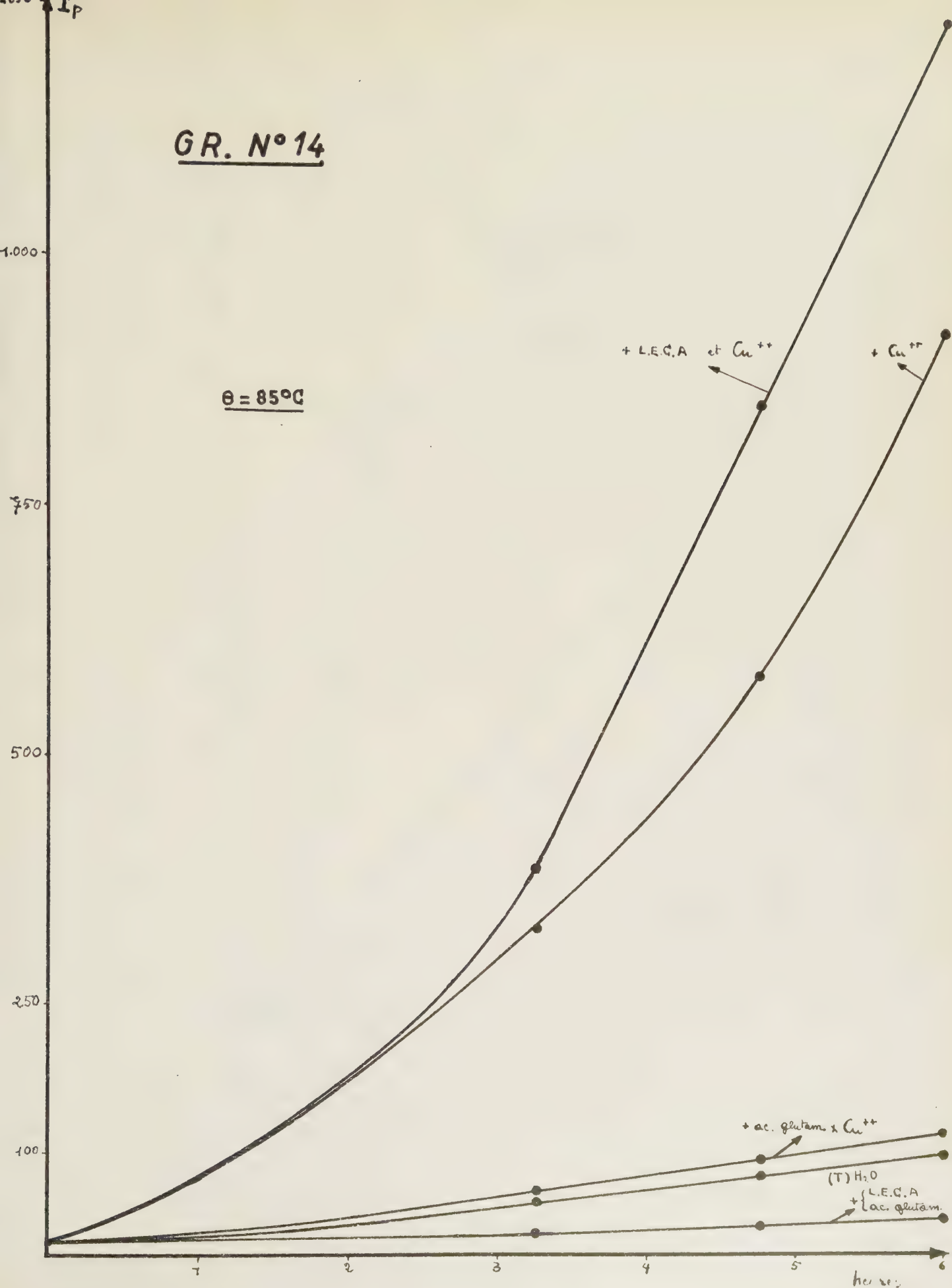
+ L.E.G.A et Cu^{++}

+ Cu^{++}

+ ac. glutam. x Cu^{++}

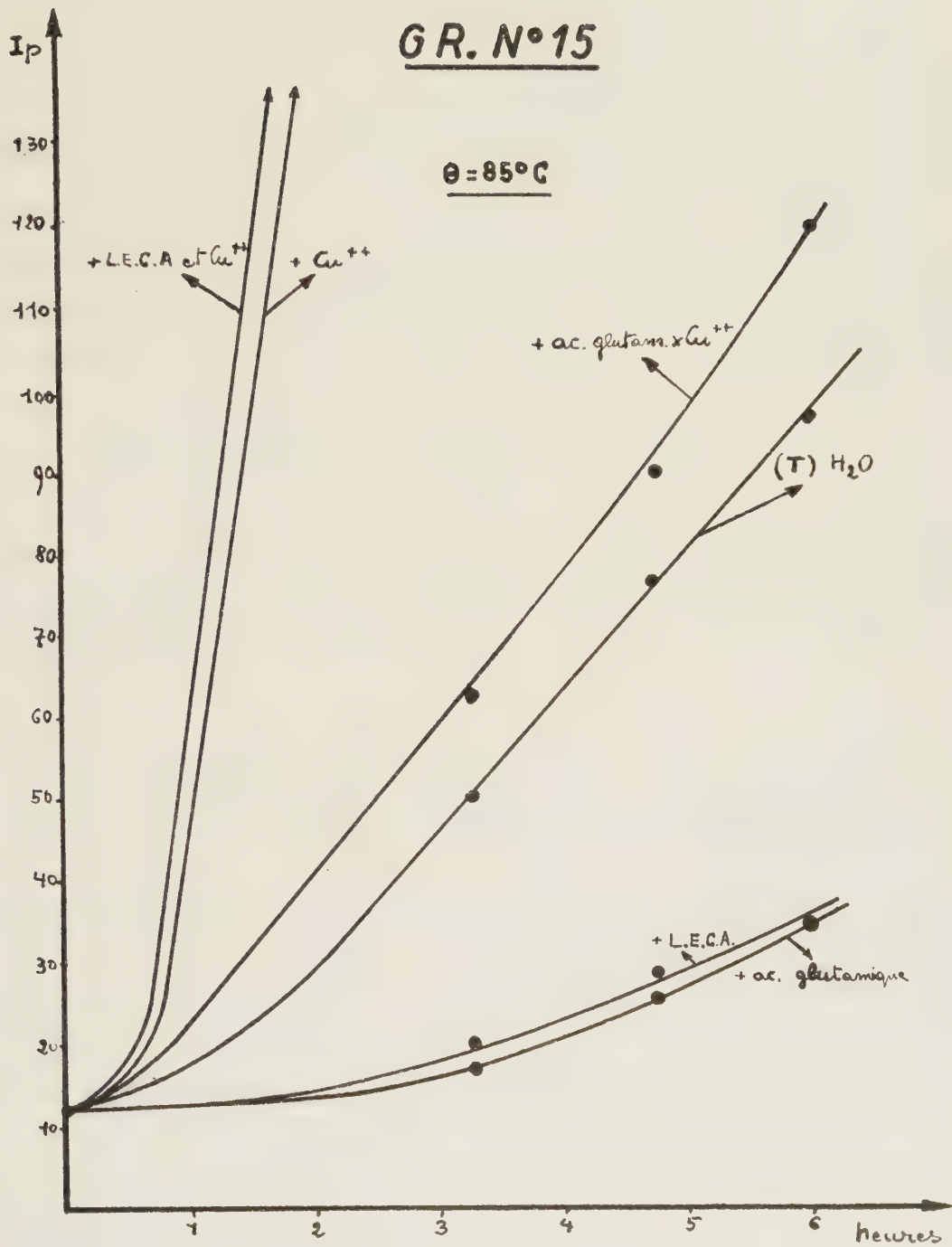
(T) H_2O

+ { L.E.G.A
+ ac. glutam.



GR. N°15

$\theta = 85^{\circ}\text{C}$



P.M. Cu 63.57

CuSO₄.5H₂O 249.71

- (papier Merck)
- 1.- huile + eau bidistillée (T) pH = 5-6
 - 2.- huile + 0.615% d'acide glutamique (soit 0.0415 m.) pH = 2-3
 - 3.- huile + 0.417% de CuSO₄ (soit 0.0167 m. ou encore
1.060 p.p.m. Cu⁺⁺) pH = 3-4
 - 4.- huile + ac. glutamique x CuSO₄ (proportions : 2- et 3-) pH = 3
 - 5.- huile + L.E.C.A. + CuSO₄ (proportions : 5- et 3-) pH = 5

Soulignons que nous avons choisi la concentration d'acide glutamique et de CuSO₄ dans les proportions théoriques nécessaires à la formation de l'autocomplexe (II4), soit 2 : 1 (ion Cu⁺⁺), plus un excès, ce qui donne comme rapport (en moles)

$$\frac{\text{acide glutamique}}{\text{ion Cu}^{++}} = \frac{0.0415}{0.0167} = \text{env. } \underline{2,5}$$

Nous avons d'ailleurs constaté dans cette solution une coloration bleue intense. Or la coloration ou l'augmentation de celle-ci est un des critères principaux de la formation d'autocomplexes.

Résultats

(cf. graphiques n° I4 et I5)

Heures	(T)	"ac.glut."	"Cu ⁺⁺ "	"ac.glut + Cu ⁺⁺ "	"L.E.C.A."	"L.E.C.A. + Cu ⁺⁺ "
	1	2	3	4	5	6
3 1/4	51	17	325	62,5	20	385
4 3/4	76,5	25,5	580	90,5	28,5	850
6	96,5	34	925	120	34	1235

Conclusions

Le L.E.C.A. a perdu quelque peu de son pouvoir antioxygène (cf. concentrations) : ceci doit être dû à l'oxydation, lors de sa conservation, des produits réducteurs présents.

Comme prévu, l'ion Cu⁺⁺ catalyse fortement l'oxydation.

Le L.E.C.A. n'a sur l'ion Cu⁺⁺ aucune action. Il semble même la renforcer légèrement mais ceci, verrons-nous, n'est dû qu'à la différence de pH des deux

1. The first part of the paper is devoted to the study of the

properties of the

function $f(x)$ defined by

$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$

where a_n are the coefficients of the power series.

It

is well known that the function $f(x)$ is analytic in the disk $|x| < 1$ if and only if the sequence $\{a_n\}$ is bounded. In this paper we shall study the properties of the function $f(x)$ when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let

us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let

us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

Let us assume that the sequence $\{a_n\}$ is not bounded. Then the function $f(x)$ is not analytic in the disk $|x| < 1$. We shall study the properties of the function $f(x)$ in the case when the sequence $\{a_n\}$ is not bounded.

solutions (L.E.C.A. + Cu^{++} : pH = 5-6, tandis que Cu^{++} : pH = 3-4).

L'acide glutamique retarde l'oxydation dans les mêmes proportions que le L.E.C.A., c.à.d. que son pouvoir antioxygène ressort nettement.

L'ion Cu^{++} mis en présence de la quantité nécessaire d'acide glutamique voit son action catalytique pratiquement annulée.

L'action antioxygène de l'acide glutamique seul (2) peut donc être attribuée à une complexion des traces d'ions de cuivre présents.

Cependant, la nécessité s'impose de vérifier si le pH en lui-même, (c.à. d. la concentration en ions H^+) n'aurait pas également une influence.

B. En absence d'émulsionnant

Essai n°4

C'est un essai effectué ultérieurement en vue de compléter cette étude, et pour les raisons indiquées au Chap. III, nous n'utilisons pas d'émulsionnant

But

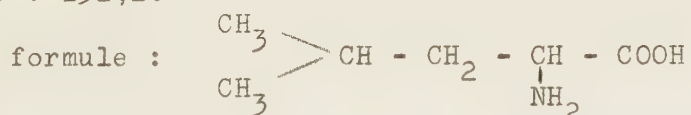
Comparativement au L.E.C.A., nous voulons tester un mono-acide aminé : la leucine, dans les mêmes conditions de chauffage en milieu alcalin, en présence de glucose. Nous examinons également l'action du lait écrémé, tel quel.

Série

Ip départ = 12.5

Volumes : 55 cc. totaux dont 5 cc. aq.

P.M. de leucine : 131,20



1.- huile

2.- huile + 0.375% de leucine traitée (soit 0.0286 m.) pH = 3,6

3.- huile + 0.75% de glucose traité (soit 0.058 m.) pH = 3,6

4.- huile + leucine x glucose traité pH = 3,6

5.- huile + L.E.C.A non dilué (conservé sous N_2 depuis
20 jours en frigo) pH = 6,3

6.- huile + lait écrémé (non traité) pH = 6,5

Nous veillons à présent à ce que les pH d'un essai soient rigoureusement identiques aux témoins (cf. 2-, 3- et 4-).

Résultats

(cf. graphique n° I6)

Heures	(T) 1	"Leucine tr." 2	"gluc.tr." 3	"Leuc. x gl." 4	"L.E.C.A." 5	Lait écrémé 6
2 5/6	85	39.5	46	40.5	94	37
4 1/6	134	58.5	65	43-57	143	50
5 2/3	183	74	82.5	69.5	191	62

Conclusions

Nous constatons que

- l'huile, en absence de phase aqueuse, s'oxyde à présent beaucoup plus vite

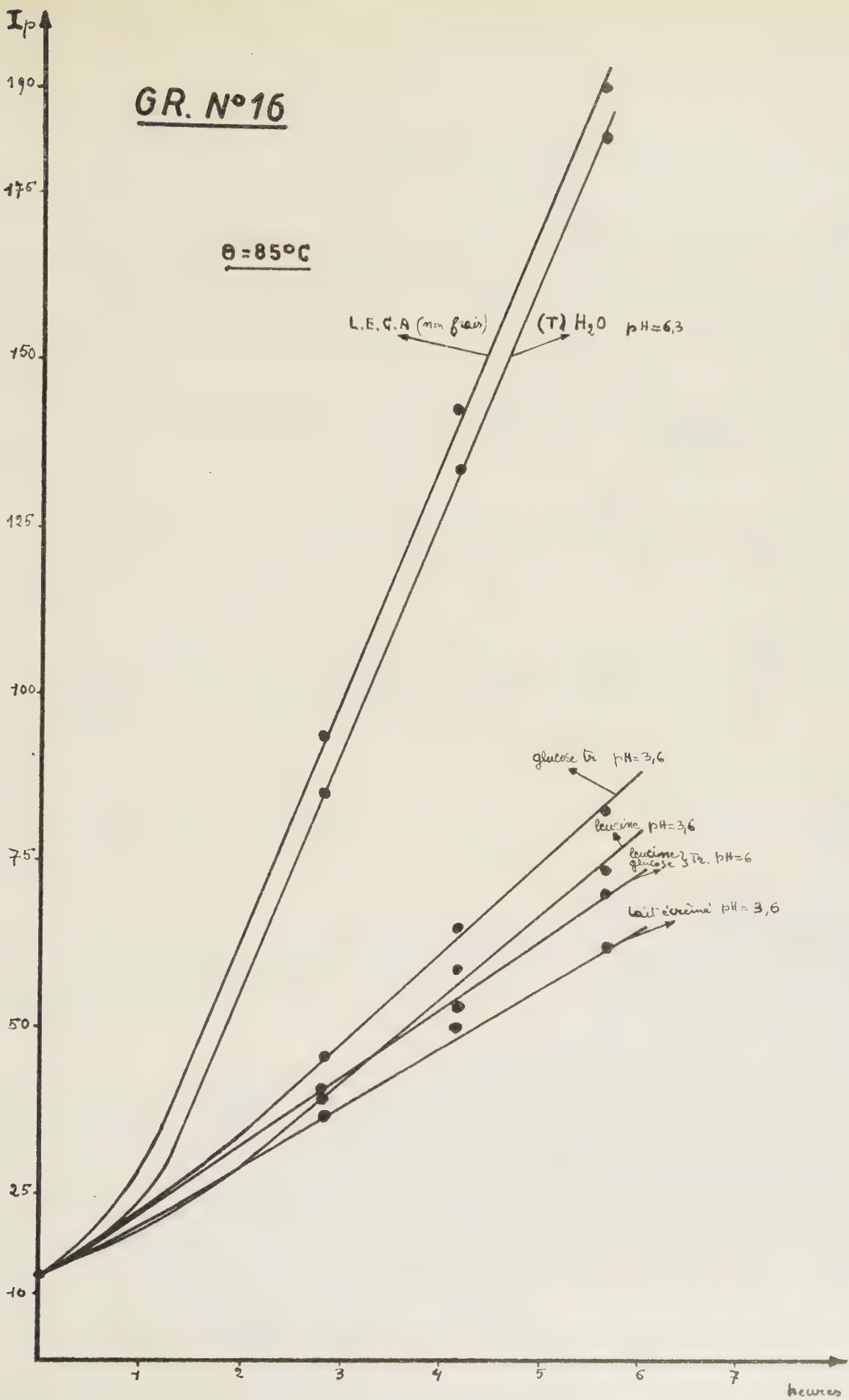
- le L.E.C.A. n'a plus d'action antioxygène

- nous avons dans l'ordre d'un net pouvoir antioxygène croissant : le glucose dégradé, la leucine traitée et le produit de réaction de Maillard.

Les différences ne sont d'ailleurs pas grandes, et, par rapport au dernier, le glucose dégradé et la leucine traitée semblent additionner leur action antioxygène.

- le lait écrémé est encore d'un pouvoir antioxygène plus élevé. Il est vrai que les concentrations interviennent.

- - - - -



C O N C L U S I O N S

=====

1.- Le lait écrémé chauffé en milieu alcalin (L.E.C.A.) peut agir à la fois par les groupements réducteurs et par les amino-acides libres.

Cette affirmation est corroborée par la perte d'action du L.E.C.A. par conservation et la complexion du cuivre par les acides aminés (principalement en α).

Son action semble cependant principalement due à sa grande capacité réductrice.

2.- Le glucose, chauffé en milieu alcalin, agit par suite de sa capacité réductrice.

3.- Le traitement des amino-acides ne provoque pas de variations dans leur action. Le mécanisme de celle-ci réside uniquement en la complexion des métaux lourds, ces derniers catalysant l'oxydation.

4.- L'effet catalytique de l'ion Cu^{++} est très grand, et c'est sur celui-ci que doit être centrée notre attention.

5.- Les produits de réaction de Maillard n'ont en eux-mêmes aucune action : ce sont les substances réductrices et les amino-acides présents qui en sont la cause.

6.- Le lait écrémé a une action antioxygène nette, mais si celle-ci est renforcée par rapport à nos essais sur huile de beurre, c'est parce que la température de l'essai d'oxydation est plus élevée, ce qui provoque une augmentation de la capacité réductrice.

x

x

x

CHAPITRE II

A C T I O N D U p H

I. INTRODUCTION

Les variations constatées lors de nos essais décrits au Chap. I, nous ont montré la nécessité d'isoler ce facteur et d'étudier en premier lieu son éventuelle action propre sur l'autoxydation de la phase lipidique.

Pour ce faire, nous mettrons l'huile simplement en présence d'eau bidistillée, dont nous ferons varier le pH par addition d'un acide minéral en principe sans action : l'acide sulfurique.

Il n'est pas possible d'agir autrement, d'opérer avec des solutions tamponnées p.ex. car pour réaliser une gamme suffisamment étendue de pH, il nous faudrait faire appel à deux ou plusieurs anions, lesquels ont, ou peuvent, avoir une action : l'exemple typique est celui des tampons de Mac Ilvaine, que l'on réalise par mélange en proportions diverses de solutions d'acide citrique 0.1 M et de phosphate disodique 0.2 M.; or, comme nous l'avons prouvé sur huile de beurre (cf. A, chap. IV), ces anions ont une action sur l'évolution de l'autoxydation de la phase lipidique, et de surcroît, cette action est variable suivant le pH et la concentration.

- - - - -

II. ESSAIS D'OXYDATION

Essai n°5

But

Etude de l'action d'une variation de pH de la phase aqueuse sur l'autoxydation de la phase lipidique.

Série

Huile de maïs à 0.5% d'émulsifiant

I_p départ = 15

Volume = 50 : 15 cc.

1.- huile + eau bidistillée	pH = 5.2
2.- huile + H ₂ SO ₄ (p.a.) dilué	pH = 1
3.- id.	pH = 2
4.- id.	pH = 3
5.- id.	pH = 4
6.- id.	pH = 5

Résultats

(cf. graphique n°17)

Heures	(T) pH = 5.2 1	"pH = 1" 2	"pH = 2" 3	"pH = 3" 4	"pH = 4" 5	"pH = 5" 6
2 ½	83,5	16,5	20	55	39,5	64
4	119,5	19,5	33,5	78	60,5	92
5 ½	150	21	46,5	100	83,5	118

Le contrôle du pH de la phase aqueuse a été effectué après l'essai :

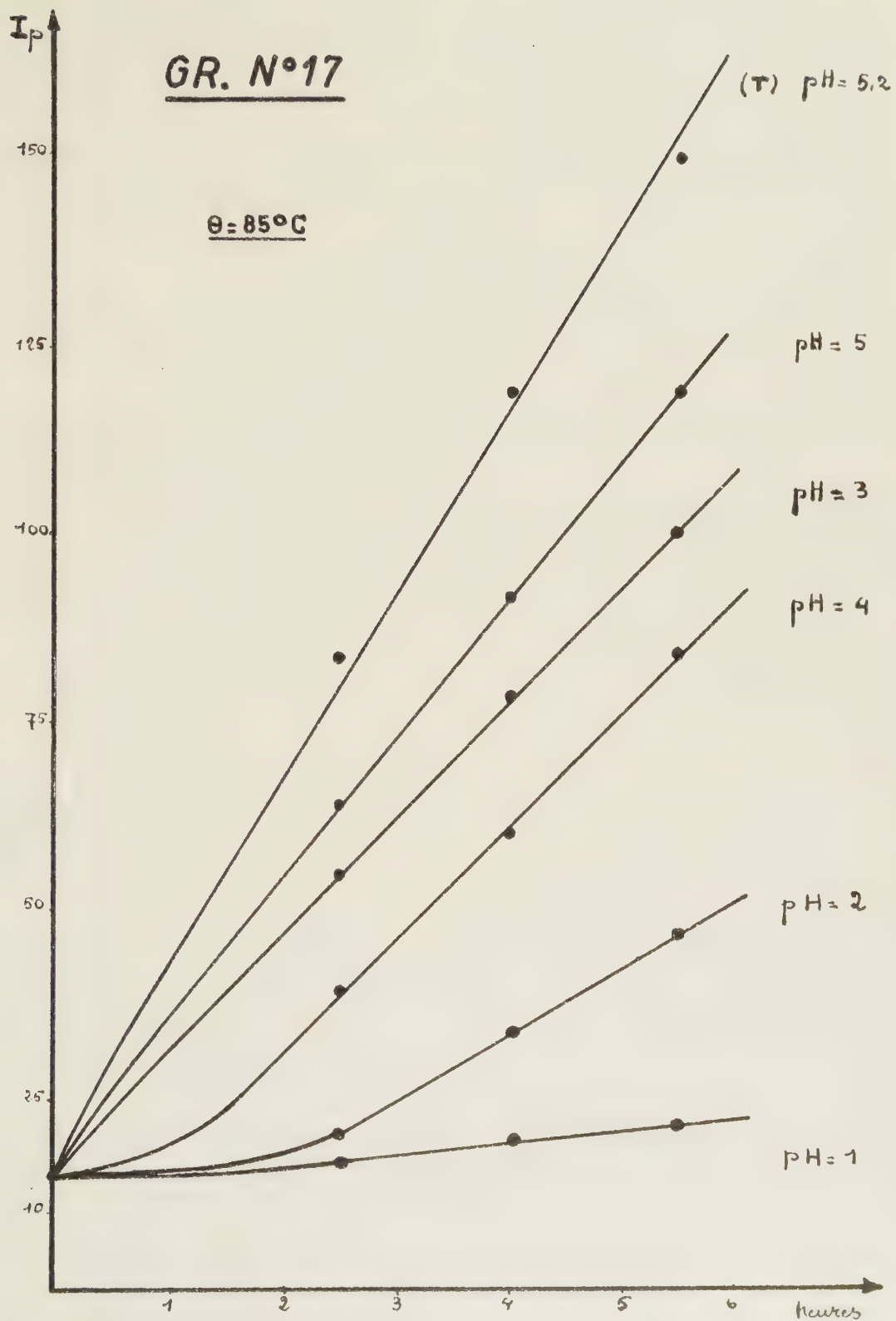
1.- pH = 5,2	: 3.95, soit un abaissement de : 1,25 unités	pH
2.- pH = 1	: 1.-	" 0,-
3.- pH = 2	: 1.90	" 0,10
4.- pH = 3	: 2.95	" 0,05
5.- pH = 4	: 3.60	" 0,40
6.- pH = 5	: 3.85	" 1,15

Conclusions

Nous constatons que l'oxydation est freinée par abaissement du pH, d'autant plus que celui-ci est moindre, et pour pH = 1, l'oxydation est pratiquement nulle.

Ce résultat est intéressant, mais le mécanisme d'une telle action n'apparaît pas à première vue.

Soulignons que l'inversion d'action entre pH = 3 et pH = 4 : autrement dit, la progression de l'action retardatrice n'est pas continue : l'échantillon 4.- pH = 3 s'oxyde plus vite que l'échantillon 5.- pH = 4 . Apparemment, cela constituerait une erreur expérimentale.



L'abaissement du pH de la phase aqueuse semble d'autre part ne pouvoir être expliqué par une évaporation (donc, concentration) de celle-ci, vu les valeurs élevées obtenues pour les échantillons (1), (5) et (6). La progression n'est là non plus pas régulière, et un minimum se discerne pour 4.- pH = 3.

Nous reviendrons sur ces deux constatations, lesquelles pourront être expliquées par nos expériences ultérieures.

Essai n°6

But

Quoiqu'improbable, nous voulons vérifier si l'acide sulfurique n'a pas une action antioxygène par lui-même.

Aussi préparons-nous une solution env. 0.1 N de soude caustique et d'acide sulfurique, ce qui donnera un pH approximativement neutre. Nous effectuons bien entendu l'essai par rapport aux témoins

- huile + H₂O bidist.
- huile + 0.1 N NaOH
- huile + 0.1 N H₂SO₄

Série

Huile de maïs à 0,5% d'émulsionnant

I_p départ = I9

Volumes = 50 : 15 cc.

- | | |
|--|-------------------------|
| 1.- huile + eau bidistillée | pH = 5 |
| 2.- huile + 0.1 N H ₂ SO ₄ (p.a.) | pH = 1,2 |
| 3.- huile + 0.1 N NaOH | soit environ pH = 12-13 |
| 4.- huile + 0.1 N H ₂ SO ₄ et NaOH | pH = 8,5 |

Observons qu'une solution 0.1 N H₂SO₄ ne donne pas un pH égal à 1, car quoique considéré comme acide fort, il n'est déjà plus entièrement dissocié à cette concentration.

Résultats

Heures	(T) 1	0.1 N H_2SO_4 2	0.1 N NaOH 3	0.1 N H_2SO_4 x NaOH 4
2½	69.5	19	147	93
5 1/3	124.5	26	337	176

Conclusions

L'acide sulfurique ne semble donc pas antioxygène et nous observons à nouveau cette progression entre les pH des phases aqueuses et leur oxydation. Un pH élevé favoriserait donc l'oxydation alors qu'un pH bas la ralentirait.

Essai n°7

But

Nous voulons vérifier si ces variations de pH n'agissent pas simplement sur l'oxydation catalysée par le cuivre.

L'huile contient toujours du cuivre, ne fût-ce qu'à l'état de traces, et celles-ci sont suffisantes, avons-nous déjà observé sur huile de beurre (A, chap. III), pour notablement influencer sur l'oxydation.

En même temps, nous examinons si la présence de NaOH + H_2SO_4 n'a pas d'action.

Série

Huile à 0.35% d'émulsionnant

I_p départ = 11

Volumes = 50 : 15 cc.

- | | |
|--|-----------|
| 1.- huile + eau bidistillée | pH = 5-6 |
| 2.- huile + 0.005 m. $CuSO_4$ (soit 315 p.p.m. Cu^{++}) | pH = 4.95 |
| 3.- huile + 0.005 m. $CuSO_4$ + H_2SO_4 | pH = 1.- |
| 4.- huile + 0.005 m. $CuSO_4$ + H_2SO_4 | pH = 2.05 |
| 5.- huile + 0.005 m. $CuSO_4$ + H_2SO_4 + NaOH | pH = 5.30 |
| 6.- huile + 0.005 m. $CuSO_4$ + H_2SO_4 + NaOH | pH = 3.25 |

Au sujet de l'échantillon n°5, soulignons que pH = 5.3 représente un maximum et qu'au-dessus de cette valeur du pH, l'ion Cu^{++} précipite : d'abord com-

me sel tribasique ($\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$) lequel est stable à l'eau, même à ébullition; puis s'il y a excès d'ions OH^- le sel se transforme en hydroxyde.

Résultats

(cf. graphique n°I8)

Heures	" H_2O " pH=5.6 1	" Cu^{++} " pH=4.95 2	" Cu^{++} " pH=1.- 3	" Cu^{++} " pH=2.05 4	" $\text{Cu}^{++}\text{Na}_2\text{SO}_4$ " pH = 5.3 5	" $\text{Cu}^{++}\text{Na}_2\text{SO}_4$ " pH = 3.25 6
2 3/4	31	186	16,5	21	304	172
5	69	295	23,5	42	970	299

Conclusions

Nous observons que

- l'ion Cu^{++} se confirme comme étant un puissant catalyseur d'oxydation (2)

- son action est inhibée par abaissement du pH et ce, d'autant plus que la concentration en ions H^+ est forte (3) (4). L'oxydation de ces deux échantillons est même moins rapide que le témoin (1)

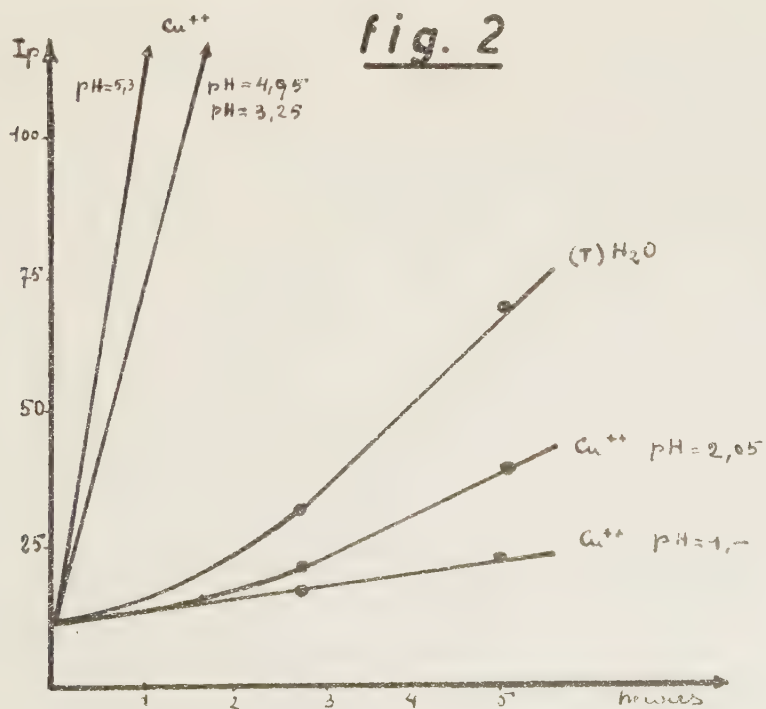
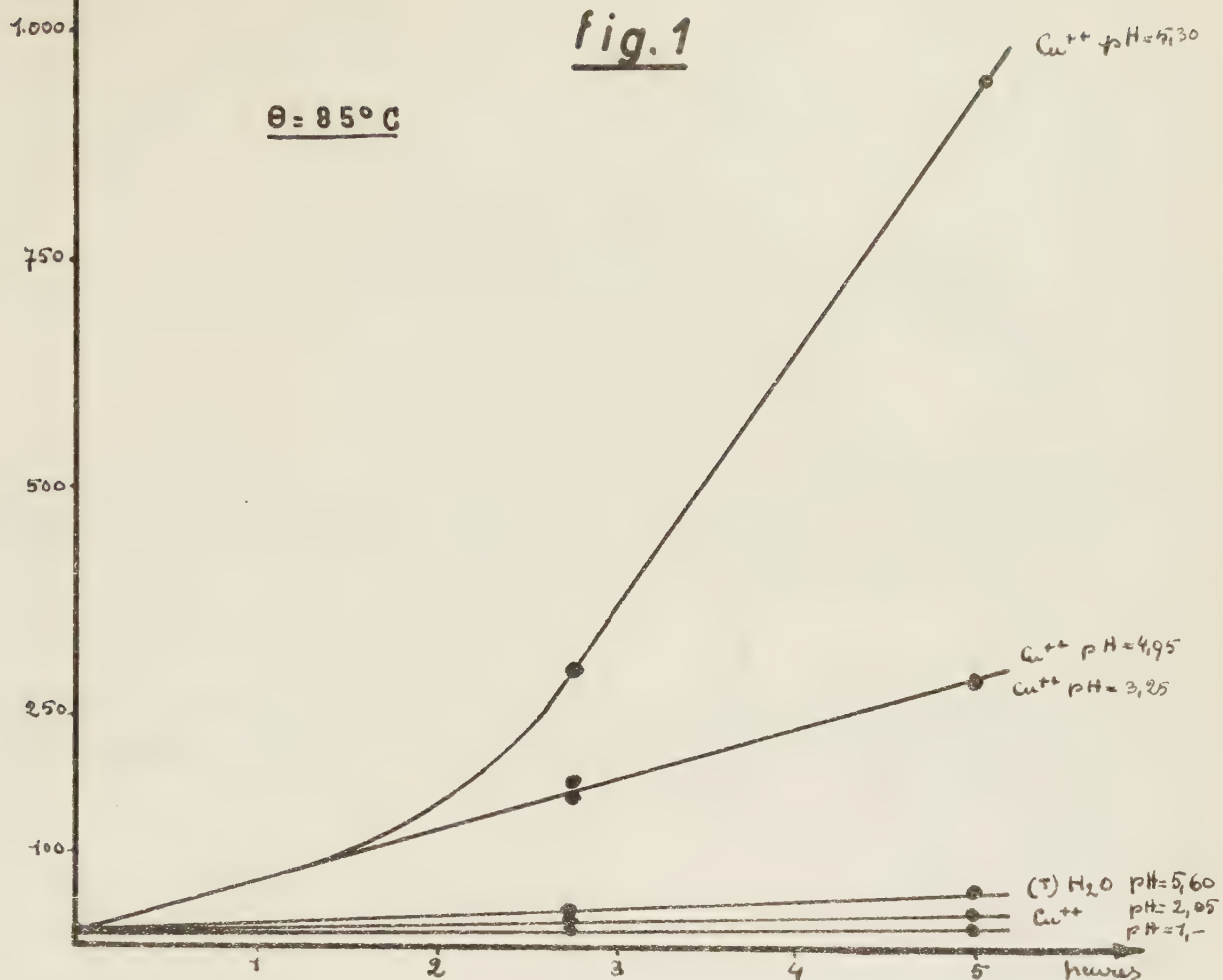
- son action est fortement accentuée par une légère augmentation du pH, à la limite de sa précipitation alcaline (5)

- la présence d'ions OH^- ne semble pas avoir d'influence (6) quoique l'on pourrait s'attendre à ce que cet échantillon s'oxydât un peu moins rapidement, vu les courbes à pH 1 (3) et à pH 2.05 (4)

Il est possible que la rapide oxydation constatée dans le cas où le pH de la solution cuivrique frôle la limite de stabilité de l'ion Cu^{++} , soit due à des traces de sel basique ou d'hydroxyde (ceux-ci sont insolubles, mais à l'échelle 10^{-5} et 10^{-6} m.) ou encore à la présence d'ions OH^- .

Le fait que le témoin de l'essai est un échantillon huile + eau, que d'autre part l'huile contient des traces de cuivre, explique pourquoi l'oxydation des échantillons (3) (4) soit moins rapide que celle du témoin.

- - - - -



C O N C L U S I O N

=====

Le pH a une action certaine sur l'oxydation, et son influence est due à une modification de la catalyse par le cuivre présent.

Un bas pH arrête net l'oxydation en phase lipidique, tandis qu'un pH plus élevé, en présence d'ions OH^- , accélère considérablement la réaction.

x

x

x

CHAPITRE III

ACTION PARTICULIERE DE L'EMULSIONNANT ET DES ACIDES GRAS

Nous avons établi cette action à la suite des anomalies qui sont apparues lorsque nous avons voulu poursuivre nos essais centrés sur l'inhibition par variation du pH de la catalyse par l'ion Cu^{++} .

A la suite de ces observations, il devenait plus urgent de les expliquer avant de poursuivre plus avant notre étude.

Essai n°8

But

A tout hasard, nous voulons vérifier l'influence du pH établie au chapitre précédent, mais en absence d'émulsionnant, ceci au cas où ce dernier aurait une action.

Il est d'ailleurs parfaitement possible de se passer d'émulsionnant : le résultat est la réalisation d'une dispersion moins fine, mais qui l'est encore suffisamment pour que la dénomination d'"émulsion" lui convienne.

En même temps, nous nous proposons d'examiner ce que peut donner un lavage acide et alcalin de l'huile.

Série

I_p départ = 12

Volumes = 35 : 15 cc. - 50 cc. pour échantillons : huile seule.

Le "lavage" de l'huile se fait de la façon suivante : dans une ampoule à décanter, on ajoute à l'huile son même volume d'eau bidistillée. On agite vigoureusement, laisse décanter, puis centrifuge 10' à 2.500 t/min.

L'opération est renouvelée trois fois.

L'eau à pH 1 et à pH environ 13, utilisées ici sont les mêmes que celles des dispersions n°3 et 5, ci-après.

- 1.- huile
- 2.- huile lavée H_2O à pH = 1 (H_2SO_4)
- 3.- huile + H_2O à pH = 1 (H_2SO_4)
- 4.- huile lavée H_2O à pH env. 12-13 (0.1 N NaOH)
- 5.- huile + H_2O à pH env. 12-13 (0.1 N NaOH)

Résultats

(cf. graphique n° 19)

Heures	"huile" 1	"lavée pH 1" 2	"pH 1" 3	"lavée pH 13" 4	"pH 13" 5
3	87,5	15,5	46,5	82	83
4 1/3	117	17,5	73	111	105
5 2/3	182	24,5	103	143	154

Conclusions

Nous constatons que

- l'huile lavée à pH 1 ne s'oxyde pratiquement pas
- par contre, mise en présence d'une phase aqueuse à pH 1, si on observe une inhibition, celle-ci est beaucoup moindre que précédemment (cf. essai n°5).
- il n'y a pratiquement pas de différence entre l'huile lavée à pH 13, et celle en présence d'une phase aqueuse à pH 13; leur oxydation est un peu moins rapide que l'huile témoin.

Ces deux derniers faits sont apparemment en contradiction avec les résultats précédents : cf. essais n° 5,6 et 7.

Comme ici, nous n'avons pas utilisé d'émulsifiant, nous pouvons avec raison nous demander si celui-ci n'est pas antioxygène, en milieu acide, et pro-oxygène en milieu alcalin (comparer cet essai notamment avec l'essai n°6 du chap. II).

Essai n°9

But

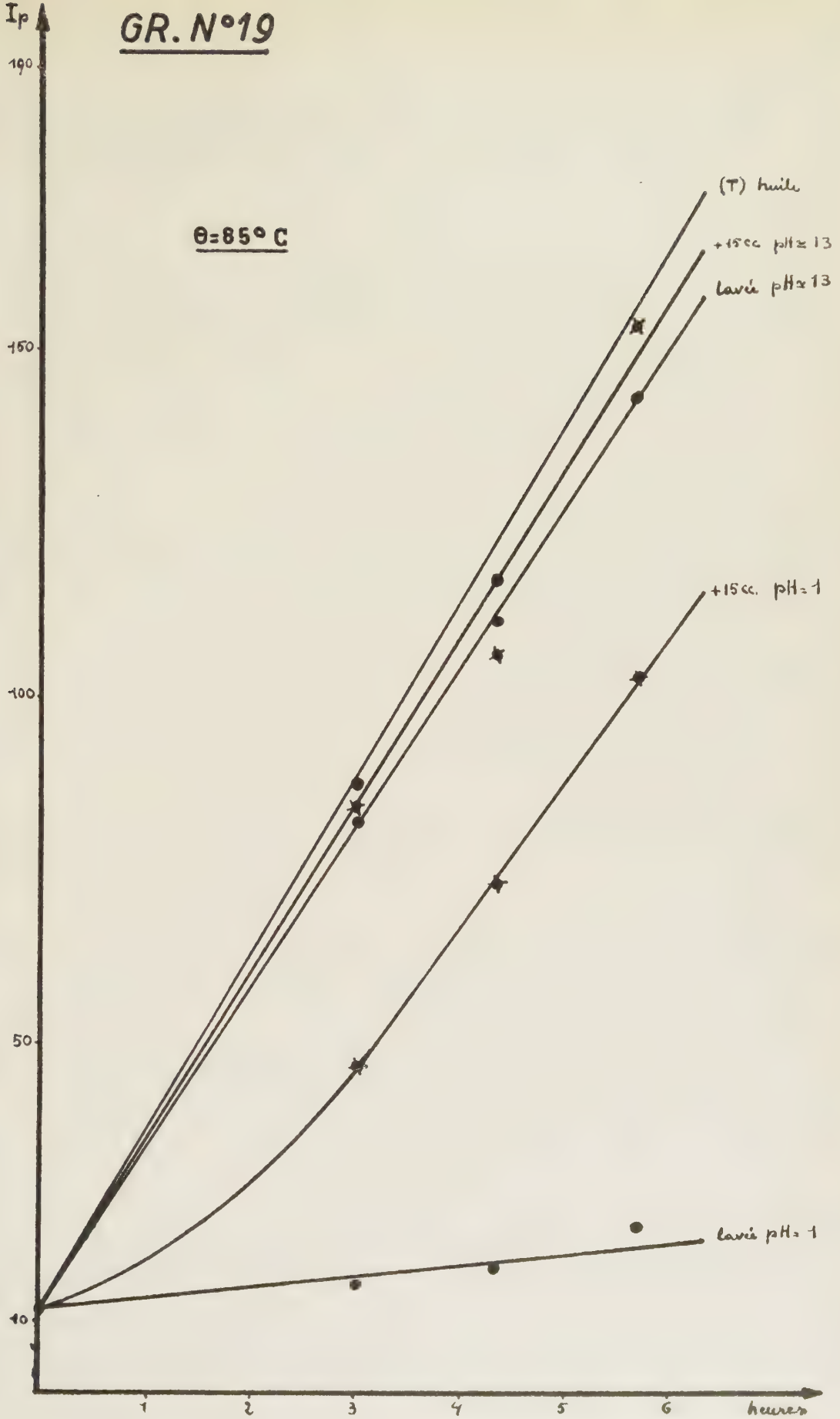
Nous allons examiner si l'émulsifiant que nous utilisons est réellement pro-oxygène en milieu alcalin.

Série

I_p départ = 23.5

Volumes : 50 : 15 cc.

GR. N°19



- 1.- huile à 0.35% d'émulsionnant + 0.1 N NaOH, soit env. pH 13
- 2.- huile à 1.065% d'émulsionnant + 0.1 N NaOH, env. pH 13

Résultats

Heures	huile : 0.35% Em.	1.065% Em.
4 ½	414	91
6	765	III

Conclusions

Nous constatons que contrairement à nos prévisions l'émulsionnant en présence d'une phase alcaline semble antioxygène si nous augmentons la concentration de celui-ci dans l'huile; l'oxydation est nettement ralentie.

Nous sommes donc apparemment en présence de résultats contradictoires.

En résumé, nous avons, lorsque la phase aqueuse est alcaline, pH = 13 env. (0.1 N NaOH) :

Essai n°6 : huile 0.5% émulsionnant : action pro-oxygène par rapport au témoin huile/eau, même par rapport à un témoin huile (rapprochement avec d'autres essais).

Essai n°8 : pas d'émulsionnant : pas d'action, même plutôt légèrement antioxygène par rapport au témoin huile.

Essai n°9 : à 0.35% d'émulsionnant : action pro-oxygène
à 1.065% d'émulsionnant : action antioxygène.

- - - - -

Ces faits sont explicables et pas du tout contradictoires, mais nous sommes ici obligés d'anticiper sur des résultats obtenus ultérieurement.

-1. Essai n°6 : l'oxydation est plus rapide à pH 13 par suite des traces de cuivre que contient l'eau distillée. D'autre part, à pH 13, la solubilisation du cuivre dans l'huile est plus facile et la dispersion plus fine.

-2. Essai n°8 : la phase aqueuse à pH 13 est sans action parce qu'il est fait emploi d'eau bidistillée. La légère action antioxygène est due à une fai-

ble diminution de la concentration en cuivre dans la phase lipidique.

-3. Essai n°9 : il y a adsorption compétitive à l'interface et les molécules d'émulsifiant, plus aptes à s'y fixer, le font préférentiellement à d'autres : le cuivre p.ex. Lorsque la concentration en émulsifiant est faible (0.35%), ce phénomène entre beaucoup moins en ligne de compte d'autant plus que dans ce cas, nous sommes aux environs de la concentration optimum en émulsifiant, et une dispersion très fine est réalisée, ce qui ne peut qu'accélérer l'oxydation (la surface de contact plus grande).

Ces trois essais ont été effectués à des intervalles de temps peu élevés. Aussi, peut-on approximativement rapprocher entr'elles les diverses courbes : on constate que l'effet pro-oxygène à 0.5% d'émulsifiant (essai n°6) est intermédiaire entre les effets constatés à 0.35% et 1.065% (essai n°9). Cette observation renforce notre affirmation quant au phénomène d'adsorption compétitive qui se produit.

- - - - -

Essai n°10

But

Il nous restait encore à examiner l'action antioxygène de l'émulsifiant en milieu acide.

D'autre part, au cours de l'essai n°8, nous avons constaté que la phase aqueuse à pH 1 ralentissait beaucoup moins l'oxydation. Mais en rapprochant les volumes huile/eau des essais n°8 et n°6 ou 5 p.ex., nous voyons qu'ils diffèrent : 35/15 dans le 1er. cas et 50/15 dans le second cas, soit respectivement environ 30% et 23%. Aussi, allons-nous vérifier si effectivement la proportion de la phase aqueuse importe.

Nous demandant également si les acides gras libres ne jouent pas un rôle, nous étudions en même temps leur action.

Série

I_p départ = 10,5

Volumes = 65 cc. totaux

I_p de l'acide "palmitique" utilisé = 35.5

Rem. C'est un produit technique, en ce sens que ce n'est

pas uniquement de l'acide palmitique. L'indice de peroxyde élevé doit être dû à la présence d'acide oléique.

- 1.- huile
- 2.- huile + 15 cc. d'eau bidistillée pH 1 (H_2SO_4)
- 3.- huile + 2 cc. d'eau bidistillée pH 1 (H_2SO_4)
- 4.- huile à 0.82% d'émulsionnant + 15 cc. d'eau bidistillée pH 1 (H_2SO_4)
- 5.- huile à 8.7% d'acide palmitique + 15 cc. d'eau bidistillée pH 1 (H_2SO_4)

Résultats

(cf. graphique n°20)

Heures	"huile" 15 cc. pH 1"	"2 cc. pH 1"	idem 2 mais 0.82% Em.	idem 2 mais 8.7% ac. palm.
	1	2	3	4
2 3/4	54,5	46,5	17	17
4 1/4	100	83	(15)	24,5
5 3/4	146	112	(11)	30

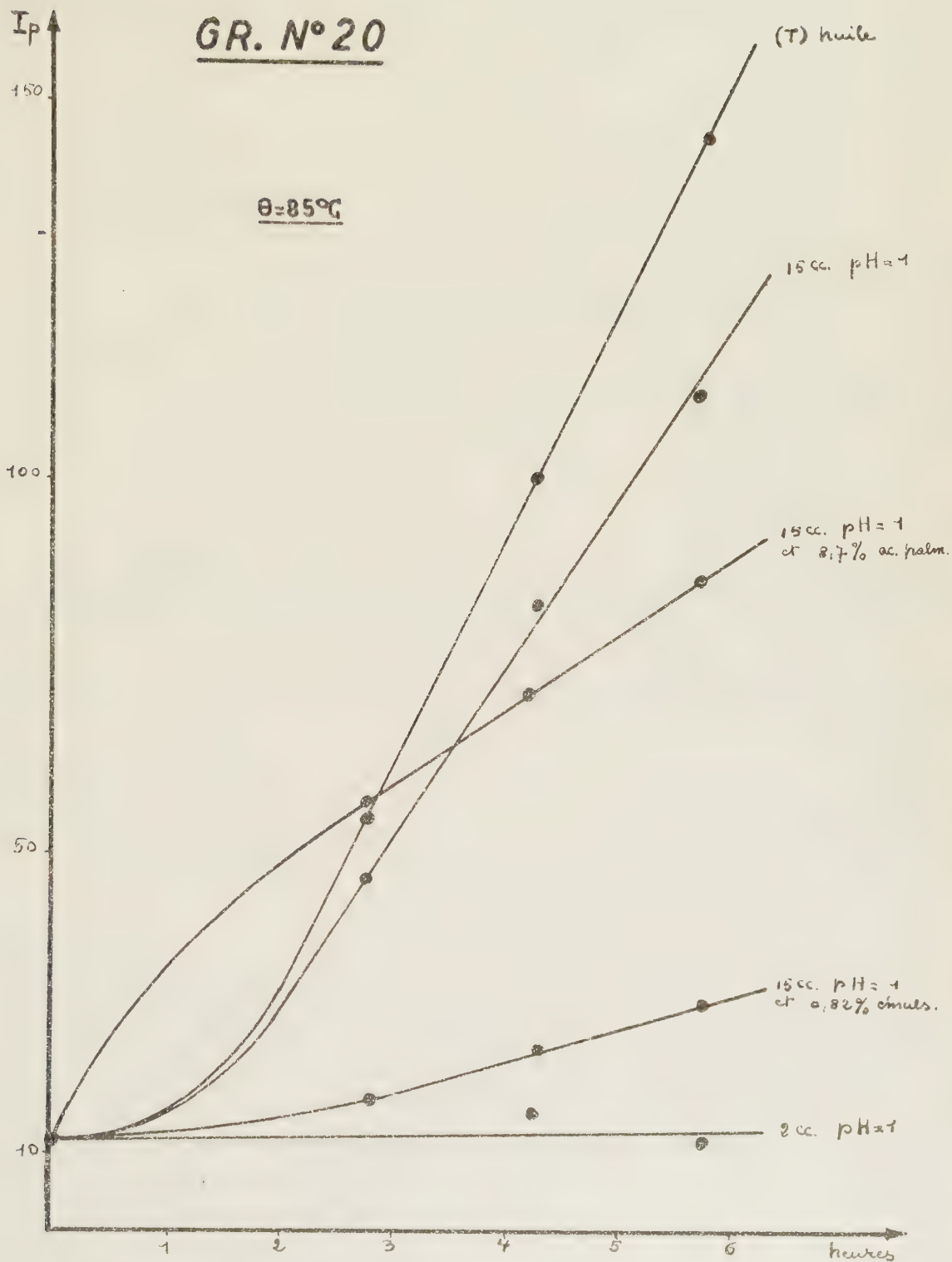
Conclusions

Nous constatons

- 1.- en présence de 2 cc. d'eau à pH 1, l'oxydation est nulle (3)
- en présence de 15 cc. d'eau à pH 1, l'oxydation n'est pratiquement pas ralentie (2)
- 2.- l'addition au système (2) : huile/eau pH 1, d'acide palmitique dans la phase lipidique (4) a une influence apparemment antioxygène, et ce malgré la teneur élevée au départ de l'acide en peroxydes, c.à.d. en catalyseur d'autoxydation
- 3.- l'addition d'émulsionnant au même système dispersé se traduit (5) par une action retardatrice très prononcée

Ainsi donc

- le volume de la phase aqueuse semble jouer un rôle important
- l'acide "palmitique" (malgré son haut I_p) et l'émulsionnant seraient antioxygènes en présence d'une phase aqueuse acide.



Essai n°11But

Eclaircir les actions observées lors de l'essai précédent

Série

I_p départ = 11,5

Volumes = 65 cc. totaux

1.- huile

2.- huile à 1,1% d'acide palmitique et 0.85% d'émulsifiant

3.- huile à 1,1% d'acide palmitique

4.- huile à 1,1% d'acide palmitique + 2 cc. eau bidist. pH 1 (H_2SO_4)

5.- huile + 2 cc. eau bidist. pH 1 (H_2SO_4)

Résultats

(cf. graphique n°21)

Heures	"huile"	"ac.palm.+ Em."	"ac.palm."	"ac.palm.+ eau pH 1"	"eau pH 1"
	1	2	3	4	5
2 3/4	62,5	180	121,5	43,5	19,5
4 1/3	115,5	300	201	62	25
5 5/6	164	418	280	78,5	33

Conclusions

- l'acide palmitique et l'émulsifiant sont pro-oxygènes (2) (3).

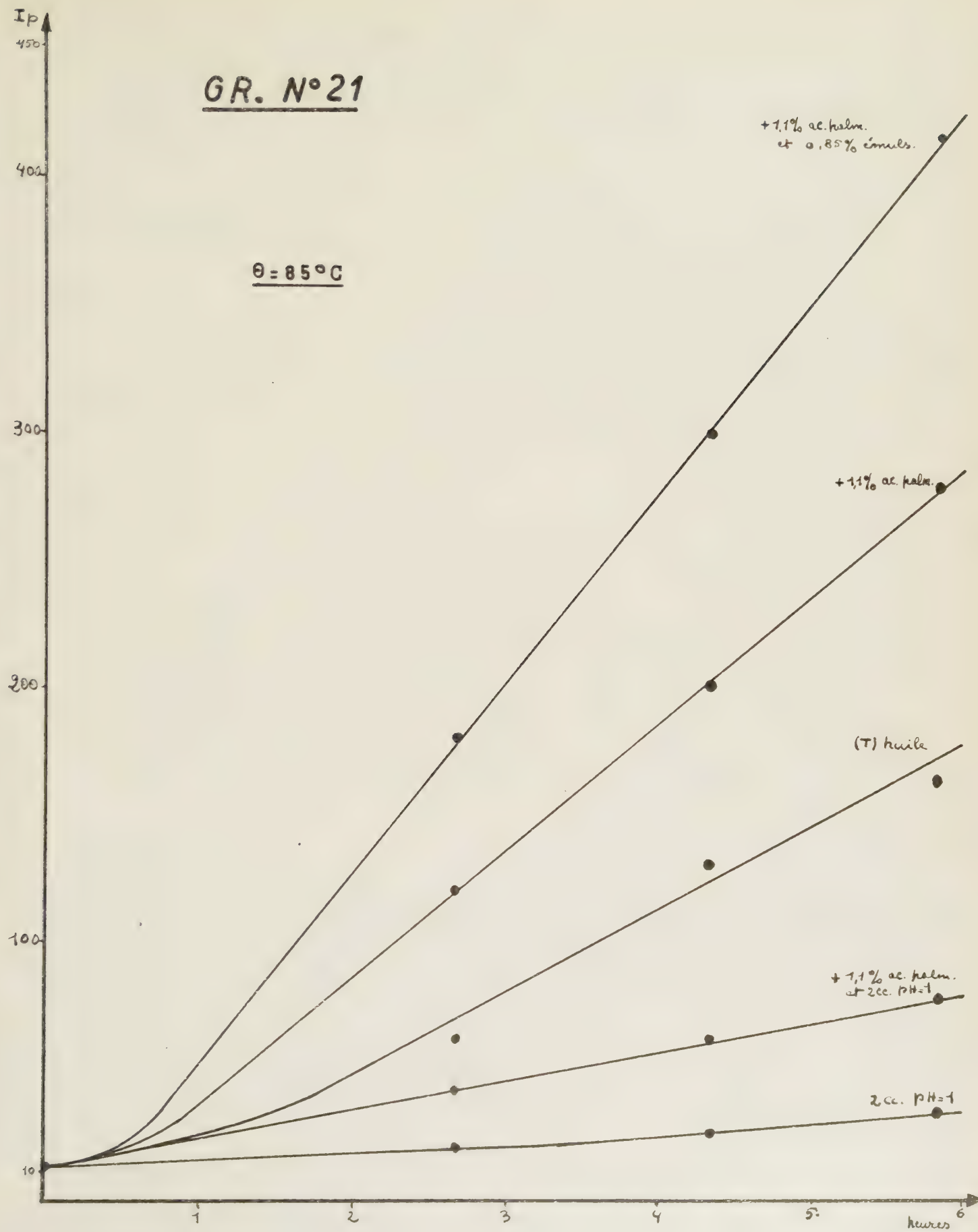
Pour l'acide, cette conclusion n'est pas absolue, car l'action peut être uniquement due à la teneur élevée en peroxydes. Nous relevons cependant dans la littérature que d'après de récents travaux, l'acide palmitique est pro-oxygène vis-à-vis de l'oléate de méthyle : PAQUOT et GALLETAUD (118).

Quant à l'émulsifiant, cela ne fait que confirmer nos essais sur huile de beurre (cf. notamment 2ème. partie, chap. IV, I et III).

- un faible volume d'eau à pH 1 (5) dispersée au sein de la phase lipidique annule pratiquement l'oxydation (confirmation).

GR. N°21

$\theta = 85^{\circ}\text{C}$



- par rapport à ce témoin (5), l'addition d'acide palmitique (4) a un effet pro-oxygène.

Ce qui ne cadre apparemment pas du tout avec nos conclusions de l'essai précédent (n°10).

Essai n°12

But

Eclaircir une des anomalies que présentent les essais précédents.

Nous examinons la divergence d'action suivant la proportion de la phase aqueuse présente.

Série

I_p départ = I2

Volumes = 65 cc. totaux

- 1.- huile
- 2.- huile + 2 cc. eau bidistillée pH 1 (H₂SO₄)
- 3.- huile + 15 cc. eau bidistillée pH 1 (H₂SO₄)
- 4.- huile + 2 cc. eau bidistillée pH 3 (H₂SO₄)
- 5.- huile + 15 cc. eau bidistillée pH 3 (H₂SO₄)
- 6.- huile + 2 cc. eau bidistillée pH 0.25 (H₂SO₄)

Résultats

(cf. graphique n° 22)

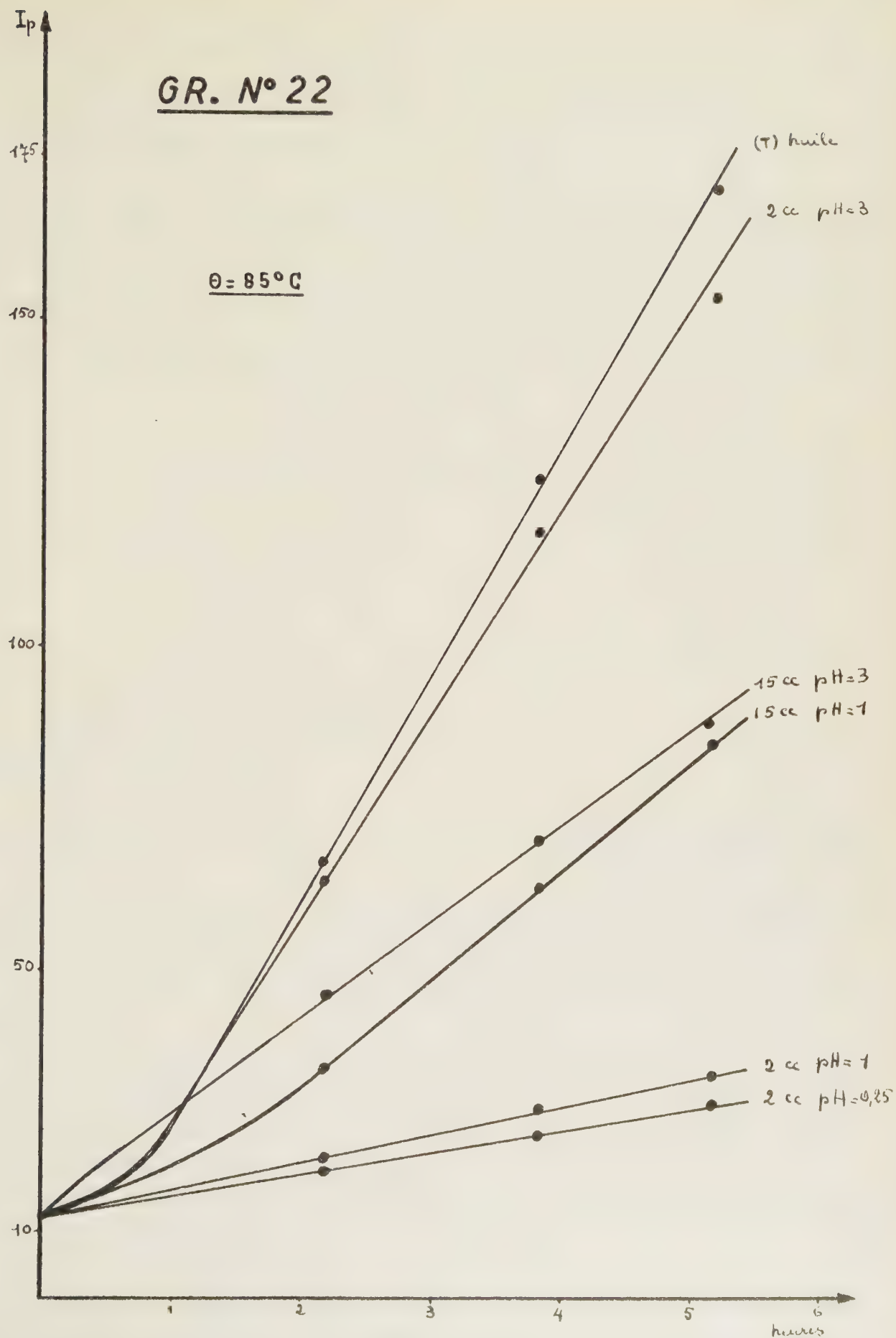
Heures	"huile" 1	"2cc.pH 1" 2	"15cc.pH 1" 3	"2cc.pH 3" 4	"15cc.pH 3" 5	"2cc.pH 0.25" 6
2 I/6	66,5	21	34,5	64	46	19,5
3 5/6	126	29	62,5	117,5	70	25
5 I/6	171	33	85	153	87,5	29

Conclusions

Nous constatons :

I.- pour l'huile en présence d'eau à pH 1, la même divergence d'action

GR. N° 22



observée lors de l'essai n°10, suivant le volume de la phase aqueuse (2) (3)

2.- pour l'huile en présence d'eau à pH 3, une divergence d'action mais en sens inverse cette fois-ci (4) (5)

3.- la comparaison des échantillons dont la proportion de phase aqueuse est identique, nous montre que l'action du pH est toujours la même que celle observée précédemment c.à.d. que l'oxydation est ralentie par augmentation de la concentration en ions H^+

Les différences sont cependant moindres lorsque le volume de la phase aqueuse est plus grand, soit les groupes

- 2 cc. - (6) (2) (4)

-15 cc. - (3) (4)

- - - - -

III. EXPLICATION DES ANOMALIES OBSERVEES

1. Dosage de l'oxygène dissous

Nous nous sommes d'abord demandés si la concentration de l'oxygène dissous ne variait pas avec le pH.

Deux béchers de 500 cc. sont remplis respectivement d'eau bidistillée (pH 5-6) et d'eau bidistillée amenée à pH 1 par ajout de H_2SO_4 .

Afin d'atteindre la saturation, nous y faisons barboter pendant 30' de l'oxygène pur.

Puis, nous dosons l'oxygène dissous par la méthode au sulfate ferreux (emploi de sel de Mohr : $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). En milieu basique, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique, et en milieu acide on titre directement par du permanganate le fer ferreux résiduel.

Une burette spéciale est utilisée pour éviter toute agitation à l'air libre des solutions titrées (II9).

Résultats : pratiquement aucune variation ne se décèle. La concentration en oxygène dissous semble bien être légèrement supérieure de 0.75% à pH 1,

mais cette différence est négligeable et est de l'ordre de grandeur de la méthode de dosage.

2. Mesure des tensions interfaciales

D'après un certain nombre d'auteurs, il semble qu'il existe une relation entre la tension superficielle et la viscosité, mais la loi n'en est pas connue; des tables empiriques ont été établies et montrent que la viscosité varie dans le même sens que la tension superficielle.

L'acide sulfurique est un élévateur de tension aux concentrations où nous opérons; par conséquent, la viscosité du système huile/eau pH 1 serait plus grande, ce qui provoquerait une certaine "retention" de l'air que l'on fait barboter dans les tubes de Swift.

Nous avons mesuré la tension interfaciale de systèmes huile/eau à différents pH à l'aide du tensiomètre de Leconte de Noüy.

Nous observons pour :

eau pH 1 (H_2SO_4) vers huile	= 45 env.
eau pH 6-7 env. vers huile	= 15-20 env.
eau pH 13 env. (NaOH 0.1 N) vers huile :	= 0 pratiquement
(les unités sont arbitraires)	

Ceci rejoint d'ailleurs l'observation partielle que PASCAL (II6) signale, à savoir que la tension interfaciale baisse dans le cas des huiles en présence d'une phase alcaline.

Nous avons, à la suite de cette observation, mis ensuite dans 2 tubes de l'appareil de Swift, c'est-à-dire dans les mêmes conditions expérimentales que nos essais,

- 1.- 50 cc. huile + 20 cc. eau bidist. pH 6-7
- 2.- 50 cc. huile + 20 cc. eau bidist. pH 1 (H_2SO_4)

Nous y avons fait, comme d'habitude, barboter de l'air.

Nous constatons que l'arrachement des bulles de la phase aqueuse est beaucoup plus difficile dans le tube n°2 (pH 1), et en mesurant la hauteur de liquide du système dispersé, nous observons par rapport au repos (sans barbotage)

une différence de niveau égale à 1.- eau bidistillée pH 6-7 : 1,2 cm.

2.- eau bidistillée pH 1 : 1,45 cm.

Le "gonflement" est donc différent dans ces tubes et est supérieur d'environ 0.2 cm. à pH 1; ce qui représente une "retension" d'air supérieure de 0.85 cm^3 : c'est largement suffisant pour provoquer une oxydation plus rapide.

Notre hypothèse est donc confirmée : il y a variation de la tension interfaciale; celle-ci influe sur la viscosité du système et provoque une rétension d'air différente.

Ceci nous permet d'expliquer :

-1. pourquoi l'action retardatrice d'une phase aqueuse à pH 1 est diminuée si pas annulée, lorsque la proportion de cette phase est trop grande.

-2. pourquoi ce phénomène ne joue pratiquement pas à pH 3, ce qui provoque une inversion d'action par augmentation de la concentration en phase aqueuse (cf. essai n° I2), car comme nous le verrons ultérieurement, il y a passage de cuivre de la phase lipidique dans la phase aqueuse et ce, d'autant plus que la proportion de cette dernière est grande.

-3. l'action apparemment anti- ou pro-oxygène de l'émulsifiant et de l'acide gras dans le cas de l'huile en présence d'une phase aqueuse de proportion importante (cf. essais n°6 et n°10, p.ex.) : il y a simplement abaissement de la tension interfaciale ce qui fait que la "retension d'air" n'a pas lieu et que la dispersion est plus fine.

- - - - -

CONCLUSIONS

=====

Nous avons mis en évidence l'action particulière des émulsionnants et des acides gras.

Suivant les conditions expérimentales, l'abaissement de tension interfaciale que des produits tensio-actifs provoquent, peuvent donner lieu à croire que ces produits sont en eux-mêmes catalyseurs ($\pm$) de l'oxydation, alors que ce n'est pas le cas.

Nous avons également mis en évidence un phénomène d'adsorption compétitive à l'interface et son influence sur l'oxydation de la matière grasse.

L'emploi du test de Swift modifié nécessite donc la compréhension intime des mécanismes en jeu si l'on ne veut pas aboutir à des conclusions erronées.

Tous ces essais n'ont pas qu'un intérêt purement technique : ils mettent en évidence des phénomènes qui régissent l'autoxydation des phénomènes en émulsion.

Il en résulte d'autre part que l'émulsionnant utilisé n'a pas d'action anti- ou pro-oxygène en lui-même. Nos essais précédents sont donc valables. Mais pour plus de précautions, nous nous passerons à l'avenir d'émulsionnant, puisque nous nous sommes rendus compte que nous pouvions le faire; des interférences sont toujours à craindre dans certains cas particuliers.

x

x

x

x

x

x

Nous tenons à faire une remarque au sujet du test utilisé, maintenant que certaines données particulières sont apparues à la suite de nos essais d'oxydation en présence d'émulsionnant et d'acide gras.

Il pourrait venir à la pensée d'objecter que ces variations de viscosité dans les tubes de Swift faussent la méthode utilisée, vu que le débit de l'air qui y barbote peut alors également varier, et par conséquent la vitesse d'oxydation également.

Cette objection est ici sans fondements, car la pression de l'air à la sortie du capillaire est relativement trop forte pour que les différences de viscosité se marquent réellement : nous pouvons négliger ce facteur, insignifiant vis-à-vis des autres mécanismes en jeu.

Nos essais d'oxydation confirment d'ailleurs de point de vue.

x

x

x

CHAPITRE IV

ACTION D'ACIDES AMINES SUR L'OXYDATION CATALYSEE PAR L'ION Cu^{++}

I. INTRODUCTION

Ce chapitre constitue simplement une confirmation de l'action inhibitrice des acides aminés en α , mise précédemment en évidence (cf. chap. I).

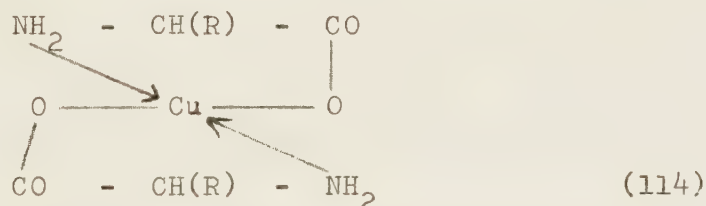
De plus, conscients à présent du rôle que joue le pH dans la catalyse de l'autoxydation par l'ion Cu^{++} , nous ferons intervenir ce facteur.

D'autre part, nous n'opérons plus en présence d'émulsifiant.

II. ESSAIS D'OXYDATION

En résumé, nous sommes en possession des données suivantes :

- essai n°3 : l'acide glutamique (aminé en α) annule l'action très pro-oxygène d'une solution de sulfate de cuivre 0.0167 m. (1.060 p.p.m. de Cu^{++}). En concentrations moléculaires, la proportion d'acide glutamique était de 2.5 fois plus élevée que celle de sulfate de cuivre. En théorie, le rapport 2 : 1 est suffisant puisque nous supposons la formation d'un autocomplexe, ce que semble confirmer la nette coloration bleue de la solution.



Le pH de cette solution était égal à 3 environ (papier Merck).

- essais n° 2, 3 et 4 : divers acides aminés en α manifestent une action antioxygène, en solution aqueuse dispersée au sein d'une phase lipidique

pH de la solution utilisée

- l'acide glutamique	env. 3 (papier Merck)	pI = 3.08
- l'acide aspartique	env. 2-3 (papier Merck)	pI = 2.98
- la leucine amenée ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$) à	3.6	pI = 6.03

A pH = 1,5, nous n'avons en solution que l'ion Cu^{++} ; à pH = 4,5 coexistent 50% de CuR (=optimum de complexion), et 25% de CuR_2 et de Cu^{++} ; à pH = 9, il y a pratiquement 100% de CuR_2 .

- déplacement du maximum du spectre d'absorption. Ainsi, le sulfate de cuivre, qui présente des sommets à 9.400 et 9.100 Å, voit ceux-ci déplacés à 9.000, 8.700 et 8.500 Å en présence d'acide aspartique, et à 9.200, 9.000 et 8.500 Å en présence d'acide glutamique; lesquels n'ont pas d'absorption particulière dans ces régions (contrôle qualitatif avec des solutions pures).

Essai n°13

But

Essai de l'acide aspartique comme agent complexant

Série

I_p départ = 10,5

Volumes = 65 cc. totaux

1.- huile

2.- huile + 15 cc. d'une solution 0.025 m. d'acide glutamique et 0.010 m. de sulfate de cuivre (rapport en moles = 2,5 : 1)

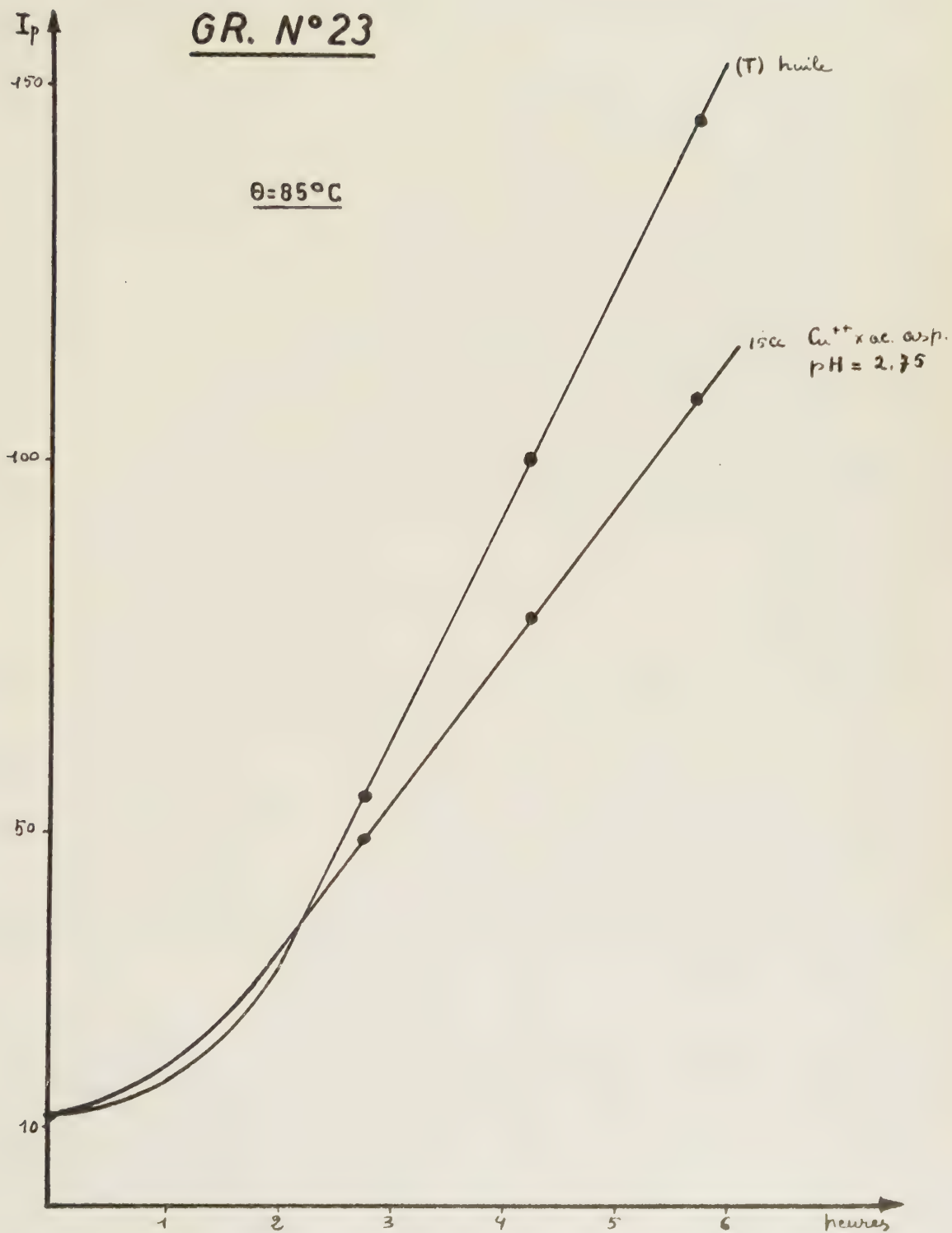
Résultats

(cf. graphique n°23)

Heures	(huile)	ac.asp. x Cu^{++} ; 2.5:1
	1	pH = 2.75 2
2 3/4	54,5	48,5
4 1/4	100	78
5 3/4	146	107

Conclusions

La présence d'acide aspartique inhibe l'action pro-oxygène du cuivre. L'oxydation est même quelque peu moins rapide que celle du témoin huile.



Essai n°14But

Examiner l'action de la même combinaison de l'essai précédent, mais à pH plus élevé.

Série

I_p départ = 12

Volumes = 65 cc. totaux

1.- huile

2.- huile + 15 cc. d'une solution 0.025 m. d'acide aspartique

et 0.01 m. de sulfate de cuivre, amenée par NaOH à pH = 5,6

Faisons remarquer qu'à pH = 5.6, l'ion Cu^{++} seul, serait pratiquement totalement précipité sous forme de sel basique ou (et) d'hydroxyde.

Résultats

(cf. graphique n°24)

Heures	huile	ac.asp. x Cu^{++} ; 2,5:1
	1	pH = 5,6 2
2 2/3	62,5	135
4 1/3	115,5	238
5 5/6	153-175	356

Conclusions

La présence d'acide aspartique ne suffit plus pour empêcher toute catalyse par l'ion Cu^{++} . Remarquons cependant que, par rapport à l'ion Cu^{++} seul, à la même concentration, l'effet pro-oxygène paraît très faible, et l'action de l'acide aminé par conséquent très importante.

En effet :

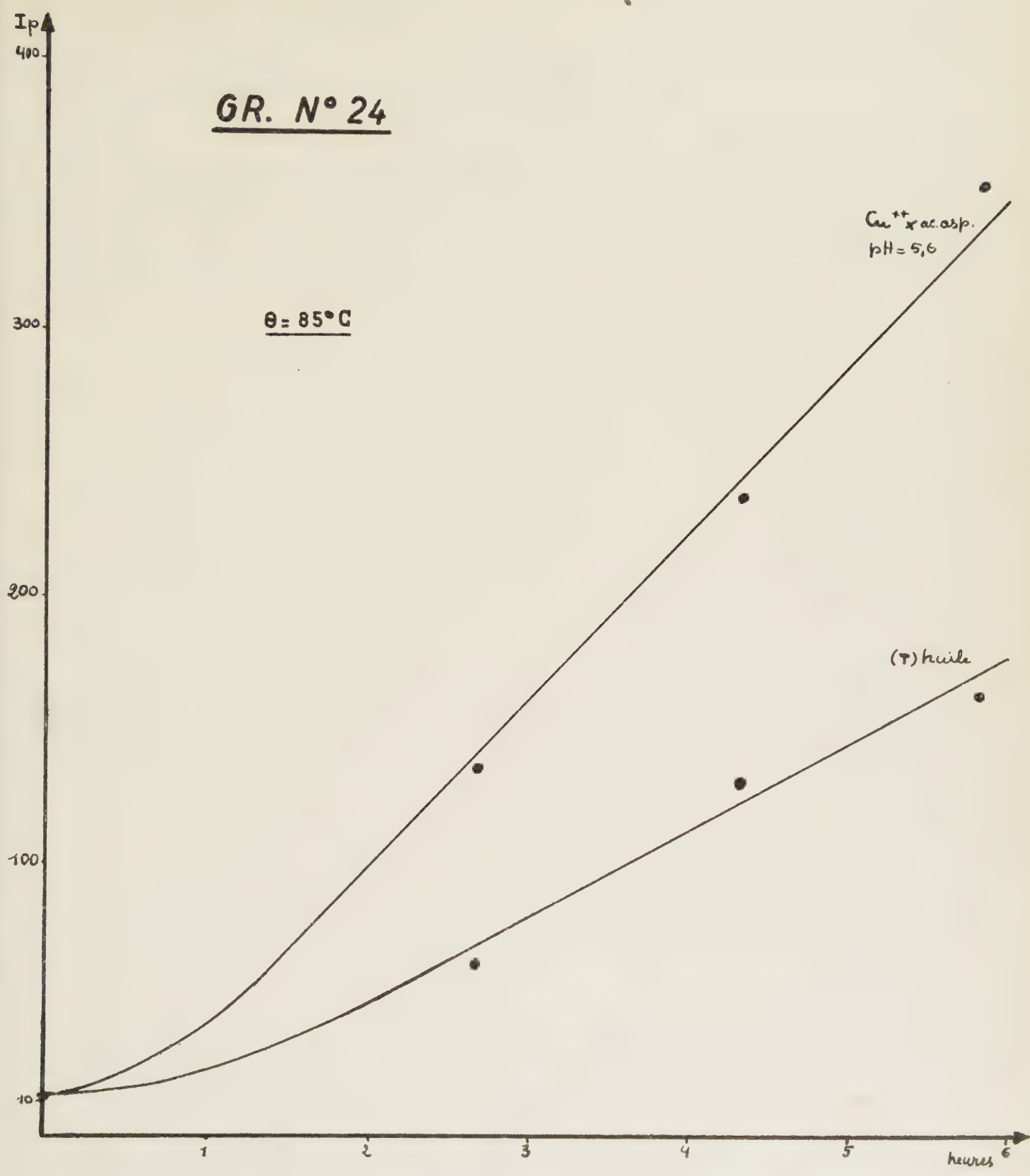
- essai n°7 : I_p départ : 11

à pH = 4.95,

à pH = 5.30,

en 5 heures : I_p = 295

en 5 heures : I_p = 970



- essai n°3 : I_p départ = 12,3 CuSO_4 0.0167 m. (soit concentration 1,67 fois plus élevée)

à pH = 3-4 (papier Merck), en 6 heures : I_p = 925

- essai n°15 : I_p départ = 14,3 CuSO_4 0.005 m.

à pH = 5, en 5 h. 50' : I_p = 712

Nous pouvons parfaitement comparer entre eux ces essais car les huiles utilisées sont les mêmes, et les essais ont eu lieu pratiquement ensemble, surtout pour l'essai n°7 (à 1 jour d'intervalle); c'est d'ailleurs dans celui-ci que se situe le témoin le plus valable (pH = 5.30).

- - - - -

C O N C L U S I O N S

=====

Il y a complexion du cuivre par les acides aminés, ce qui ôte, suivant les conditions expérimentales (pH), tout ou en partie du puissant effet catalytique de l'ion Cu^{++} sur l'autoxydation de la matière grasse.

- - - -

Les mécanismes en jeu sont divers et il y a compétition entre les actions suivantes :

- variation du degré de complexion suivant le pH
- inhibition ou accentuation de l'oxydation suivant le pH
- synergie de la catalyse de l'ion Cu^{++} en présence d'ions OH^- .

Ceci explique pourquoi, lors de l'essai n°13, le témoin huile s'oxyde plus vite que la solution d'autocomplexe à pH = 2.75, alors que c'est l'inverse lorsque cette solution est amenée à pH = 5,60 lors de l'essai n°14.

D'autre part, à la température de l'expérience (85,5°C.), nous avons constaté à pH = 5,60 une légère destruction de l'autocomplexe, et il faut également tenir compte de l'excès d'acide-amino (proportion 2,5 : 1 au lieu de 2 : 1) lequel peut influencer sur le cuivre présent à l'état de traces dans la phase lipidique, ce qui implique encore un autre équilibre.

Aussi, quoique le problème soit très intéressant et aisé à poursuivre, il importe plus d'attaquer le problème de l'autoxydation des systèmes dispersés à base, c.à.d. par

- l'étude de l'action du pH sur l'oxydation
- sa vraisemblable relation avec la catalyse par l'ion Cu^{++}

plutôt que de s'engager plus avant dans cette voie.

x

x

CHAPITRE V

ACTION DU pH SUR L'OXYDATION CATALYSEE PAR L'ION Cu^{++}

I. INTRODUCTION

L'action retardatrice d'un bas pH de la phase aqueuse semble être en relation directe avec la catalyse de l'autoxydation par l'ion Cu^{++} (cf. essai n°7).

Nous avons effectué sans émulsionnant quelques essais, simplement en vue de confirmer les variations enregistrées précédemment.

II. ESSAIS D'OXYDATION

Nous en avons effectué plusieurs, qui confirment l'action supposée, et de nos divers essais, nous retenons le plus représentatif :

Essai n°15

But

Mettre en évidence l'inhibition de l'effet catalytique du cuivre par abaissement du pH.

Série

I_p départ = 14,3

Volumes = 70 cc. totaux - 50 : 20 cc.

1.- et 2.- huile

3.- et 4.- huile + 20 cc. d'une solution 0,005 m. CuSO_4 (soit 315 p.p.m. de Cu^{++}) à pH = 5

5.- et 6.- huile + 20 cc. de la solution 0,005 m. CuSO_4 (idem 3.-; 4.-) amenée (H_2SO_4) à pH = 1

Les essais ont donc lieu ici en double, en plus du contrôle régulier en double également. D'autre part, pour offrir plus de garanties, les tubes de Swift sont disposés dans l'ordre suivant : 1-3-5-2-4-6, dans le bain de glycérine à 85,5° C.

Nous avons ainsi en même temps une mesure de la précision du test.

Résultats

(cf. graphique n°25)

Heures	huile		0.005 m. Cu ⁺⁺ pH = 5		0.005 m. Cu ⁺⁺ pH = 1	
	1	2	3	4	5	6
2 3/4	1	94,5	240	237	55,5	64,5
4 1/2	151	145,5	433	426	90	101,5
5 5/6	198	191	736	688	114,5	128,5

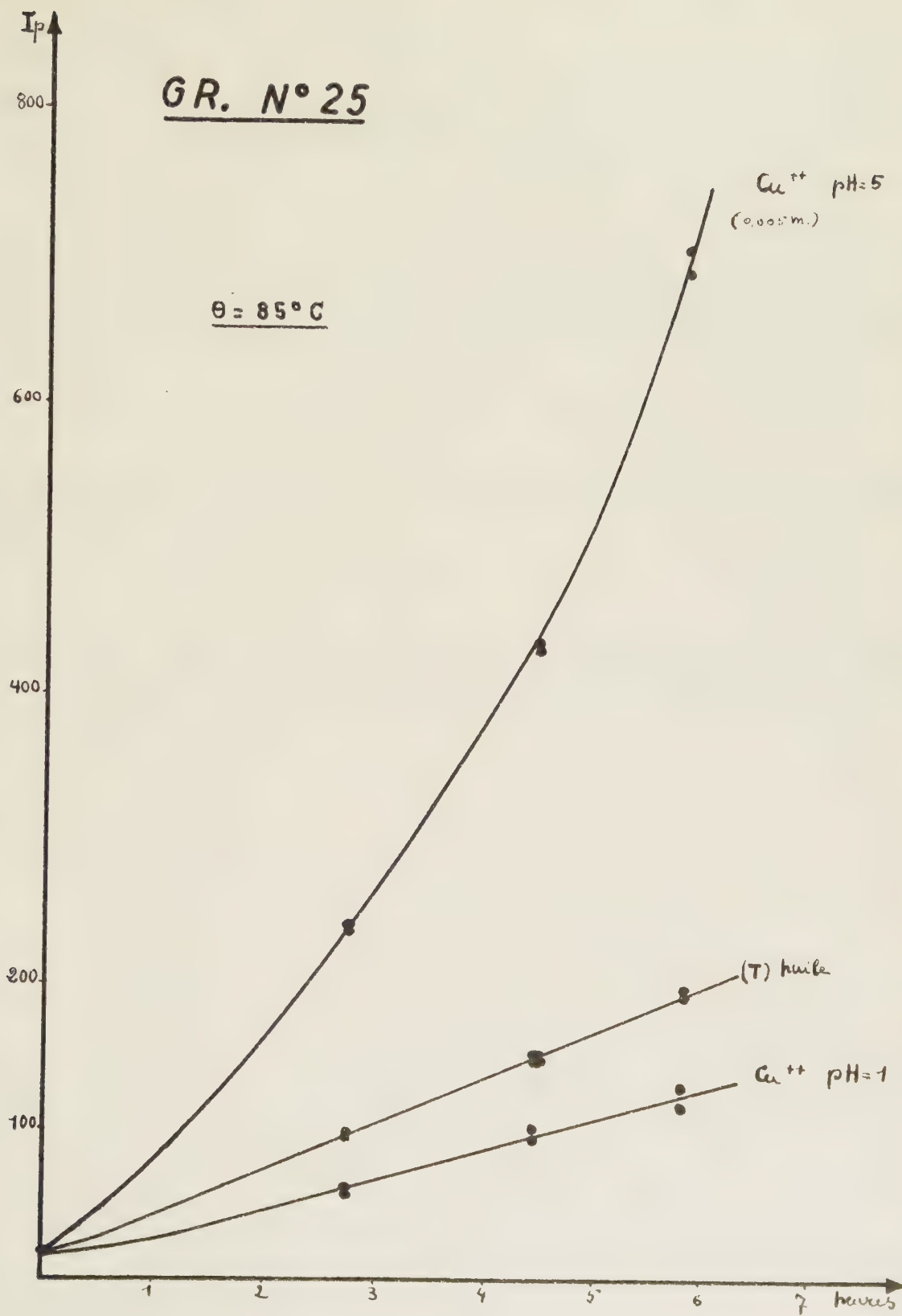
Conclusions

Nos hypothèses sont donc confirmées et la précision du test est satisfaisante.

Aussi, l'action retardatrice d'un bas pH doit donc être liée à la catalyse de l'autoxydation par l'ion Cu⁺⁺.

Nos essais vont donc se poursuivre dans ce sens.

- - - - -



C O N C L U S I O N

=====

L'ion Cu^{++} a, sur l'autoxydation de l'huile de maïs, et en général des matière grasses, un pouvoir catalytique pro-oxygène puissant. C'est d'ailleurs chose connue.

Nous avons mis en évidence le même effet dans le cas des autoxydations en émulsion, ce qui est nouveau.

D'autre part, nous avons montré que cette action est annulée par simple abaissement du pH de la phase aqueuse et accentuée par élévation, même minime de ce pH (essais n° 7 et 15).

x

x

x

CHAPITRE VI

MECANISME DE CETTE ACTION DU pH (chap. V)

I. INTRODUCTION

Vu l'action nette d'un bas pH sur l'autoxydation catalysée par l'ion Cu^{++} , nous nous demandons si l'action retardatrice d'une phase aqueuse à bas pH dispersée au sein d'une phase lipidique n'est pas due uniquement au transfert des traces de cuivre que contient l'huile, dans la phase aqueuse.

D'autre part, comme il faut tenir compte de la rapidité d'oxydation différente suivant la concentration en cuivre, nous sommes amenés à émettre l'hypothèse suivante : il se pourrait qu'il existe un équilibre, un certain "coefficient de partage" variable suivant le pH, de l'ion Cu^{++} entre les deux phases.

Tous nos essais d'oxydation au cours de ce chapitre ont pour but de vérifier si cette hypothèse est réelle, et pour cela, il nous faut doser les concentrations en ion Cu^{++} , après expérience, et les confronter avec celles au départ.

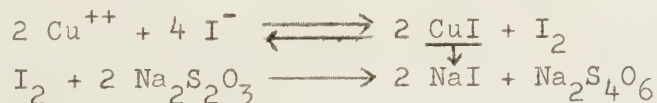
II. METHODES DE DOSAGE UTILISEES

Références : A.- CHARLOT et BEZIER (I23)
B.- KOLTHOFF et SANDELL (I24)

I°) par iodométrie

réf. A.- p.8I et 4II; B.- p.630

En solution neutre ou faiblement acide, l'ion Cu^{++} oxyde l'ion I^- en solution pour donner de l'iodure insoluble et de l'iode libre, que l'on titre par de l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon :



On opère en présence d'un excès raisonnable d'iodure. Si le pH de la solution à titrer est

- trop bas : il y a oxydation de l'iodure par l'oxygène de l'air.
- trop élevé : la réaction est lente et n'est pas quantitative. La solubilité de l'iodure cuivreux est augmentée.

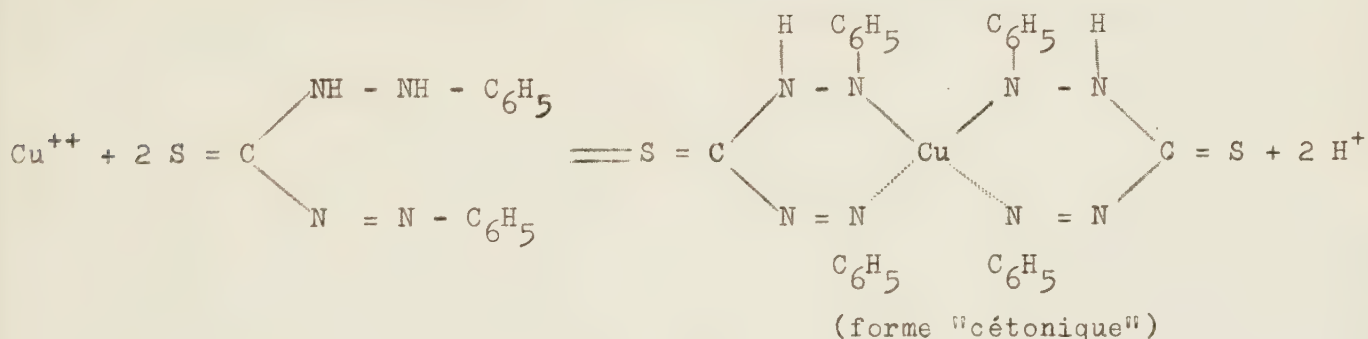
Aussi avons-nous choisi d'additionner à la solution à titrer un volume égal de tampon biphtalate $\frac{m.}{20}$ (pH = 3.97).

L'ion Fe^{+++} oxyde également l'iodure. Les autres ions qui donnent cette réaction peuvent être ici négligés, vu les conditions et le pH. Ceci importe d'ailleurs peu dans notre cas : nous avons en premier lieu utilisé cette méthode de dosage précise, rapide et aisée, surtout en vue de vérifier si effectivement il y avait passage d'ions entre les deux phases. Le fait établi, nous emploierons une méthode plus sensible et plus sélective.

2°) par colorimétrie, à la dithizone

réf. A.- p.236 et 417; B.- p.674

La diphenylthiocarbazone (dithizone) en solution dans le tétrachlorure de carbone (ou le chloroforme) réagit en milieu acide avec l'ion Cu^{++} pour donner un composé violet rouge :



La réaction est régie par la loi d'action de masse.

Le composé obtenu possède un maximum d'absorption à une longueur d'onde spécifique et ses solutions suivent la loi de BEER-LAMBERT.

On peut donc le doser par spectrophotométrie.

En milieu neutre ou alcalin, la coloration du composé est jaune à brun (forme "énolique").

La dithizone réagit avec d'autres métaux; en milieu acide, ce sont : Au^{3+} , Pt^{4+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} et Ag^+ . Mais d'une part ces composés sont pratiquement à négliger dans notre cas (leur présence est peu prévisible) et d'autre part, ils donnent avec la dithizone des maxima d'absorption différents de celui du dithizonate de cuivre.

Aussi la méthode est-elle beaucoup plus sélective.

Les solutions de dithizone s'oxydent. En particulier Fe^{+++} est à même de le faire : on peut éliminer son action par addition, lors de la préparation de la solution, de chlorhydrate d'hydroxylamine qui le réduit.

Les solutions de dithizone doivent être conservées à l'abri de la lumière dans des récipients rodés émeri, et de préférence en verre Pyrex. De multiples précautions sont nécessaires si l'on veut opérer avec précision : pas de caoutchouc, pas de graisse aux robinets, pas de bouchons en liège, pas de papier filtre ni de porcelaine, de la verrerie spécialement traitée et de préférence en Pyrex : en plus du nettoyage habituel, un trempage de 48 h. dans un mélange sulfo-chromique, puis rinçage abondant à l'eau tridistillée.

La sensibilité du réactif est grande et atteint moins de 0.01 microgr./cc. (ou 0.01 p.p.m.). D'après CHARLOT et BEZIER : 0.001 p.p.m.

Le dosage du cuivre (sous forme de dithizonate) peut se faire par diverses méthodes

- en présence de l'excès de dithizone
- après séparation de l'excès de dithizone
- par la méthode dite "de teinte sensible"

Nous nous sommes inspirés de la première méthode, parce qu'à notre avis, en standardisant rigoureusement les manipulations (lesquelles sont les moins nombreuses dans celle-ci), cette méthode peut donner les meilleurs résultats, et elle est d'autre part plus rapide.

Mode opératoire

La dithizone est dissoute dans du tétrachlorure de carbone à raison de 0.001 à 0.0015%. Cette dernière concentration représente un maximum, car autrement l'absorption est au départ trop forte pour que les lectures au spectrophotomètre soient précises.

Il est parfois difficile de dissoudre complètement la dithizone; dans ce cas, on élimine le résidu par centrifugation.

Avant emploi, on rince avec la solution de dithizone la verrerie ("spécialement traitée" : cf. plus haut), afin d'éliminer tout risque de traces d'ions métalliques.

Ensuite, dans une ampoule à décanter de 50 cc., on met 10 cc. de solu-

tion de dithizone, 30 cc. de tampon acétate (bien entendu, produit p.a. - eau tridistillée) 0.1 m., puis n cc. de l'eau à doser (en général, n = 2 à 4, par suite de nos conditions expérimentales).

On agite vigoureusement pendant exactement 5'; laisse décanté et recueille dans un jaugé de 25 cc. la fraction CCl_4 .

On recommence deux fois l'opération avec 5 cc. de solution de dithizone, puis on porte, avec la solution de dithizone, au trait la solution de dithizone de cuivre + dithizone que contient la fiole jaugée.

Dans les séries de dosage, deux blancs : tampon acétate, et tampon acétate + n cc. de l'eau distillée utilisée au départ pour l'essai d'oxydation, sont effectués.

Nous opérons donc par extraction en solution fortement tamponnée, à pH = 4.55. Primitivement, nous avons utilisé le biphtalate (pH = 3,97), mais celui-ci ne nous a pas donné satisfaction.

La solution de dithizonate de cuivre + dithizone passe ensuite au spectrophotomètre où nous mesurons par rapport au tétrachlorure de carbone et à la solution de dithizone, son absorption à $5140 \text{ \AA}$, ce qui correspond à un dosage de dithizonate. A cette longueur d'onde, l'absorption de la dithizone passe par un minimum, le maximum étant à $6.200 \text{ \AA}$.

Dans les mêmes conditions, une courbe étalon a été établie avec des solutions de CuSO_4 , de concentrations diverses, correspondant à une teneur en ion Cu^{++} de : 0,0256 - 0,0512 - 0,127 - 0,256 - 0,512 - et 0,640 microgr./cc. de CCl_4 .

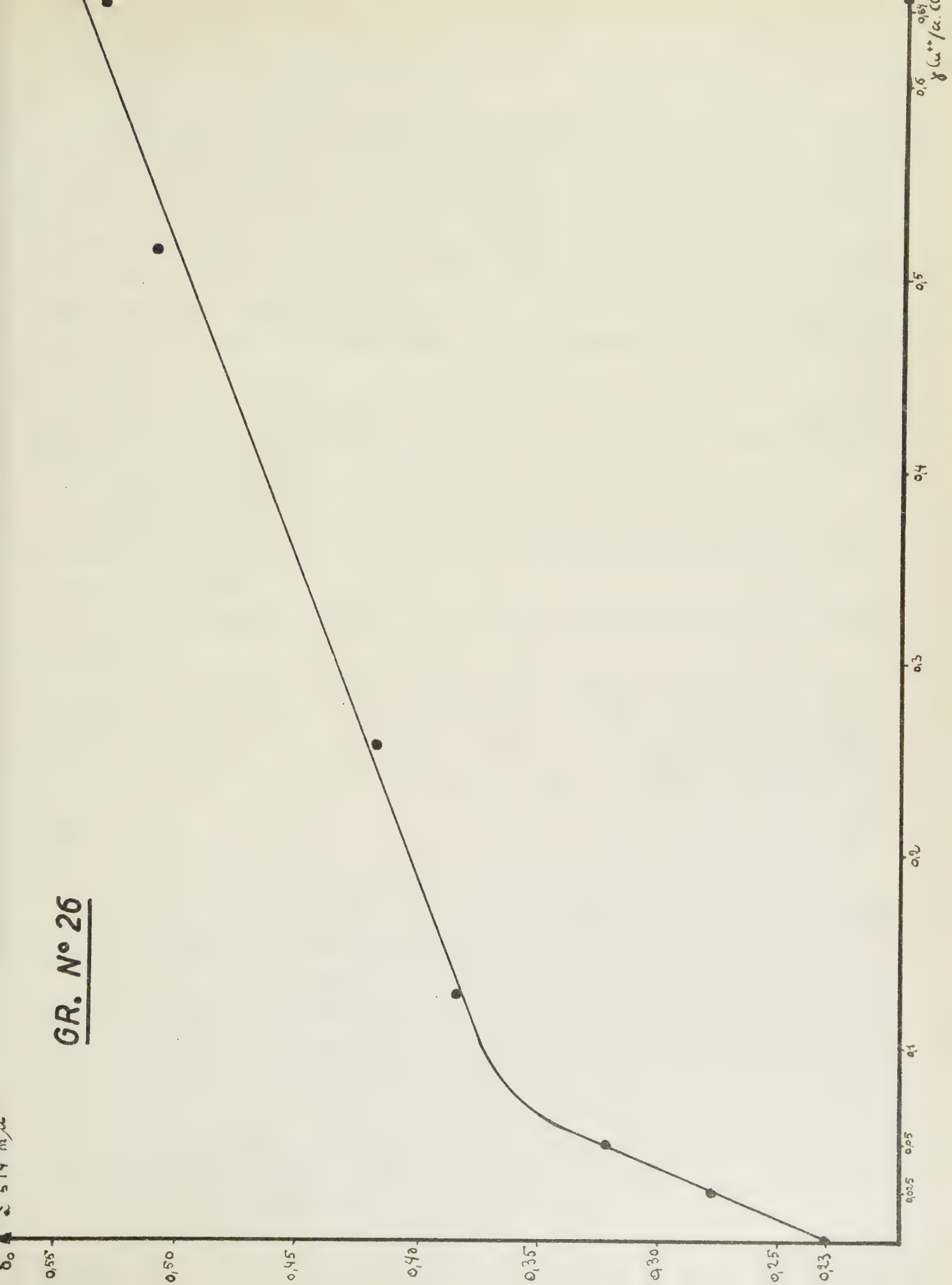
Nous constatons (cf. graph. n°26) qu'effectivement, la loi de BEER et LAMBERT est suivie : nous obtenons pour : $\delta_o = f(c)$, une droite.

Cependant, nous observons aux environs de 0.075 microgr. de dithizonate de cuivre par cc. de CCl_4 , que le coefficient d'absorption K change et prend une valeur beaucoup plus élevée pour les concentrations inférieures.

- - - -

Le dosage du cuivre dans l'huile par les méthodes gravimétriques usuelles est difficile, long et peu précis, vu que nous devons doser des quantités variant entre 10^{-6} et 10^{-8} .

GR. N° 26



Aussi, comme l'huile absorbe très peu aux grandes longueurs d'ondes, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible de le faire par simple dissolution de l'huile dans une solution de dithizone, et mesure au spectrophotomètre.

C'est en effet chose réalisable, comme nous nous en sommes aperçus, mais il faut tracer une courbe de la densité optique à $5140 \text{ \AA}$ en fonction du temps ($t=0$: dissolution de l'huile); on s'aperçoit qu'elle croît, passe par un maximum, généralement après 10'-15'), puis décroît. Il y a vraisemblablement oxydation de la dithizone et du dithizonate par des substances oxydantes présentes dans l'huile.

D'autre part, il est probable que le cuivre doit garder une affinité plus grande pour certains des produits présents dans l'huile plutôt que pour la dithizone, ou que tout au moins il y existe un certain équilibre.

Aussi, le dosage présente à la fois deux erreurs par défaut.

Cependant, comme nous nous en sommes aperçus, pour une même huile, et surtout pour une même série, les résultats sont comparatifs. Et c'est ce qui, ici, nous intéresse.

Pour les raisons exposées, il est inutile d'essayer d'établir une courbe étalon.

Citons cependant, à l'appui de nos vues, que si l'on additionne à une solution de dithizone dans du tétrachlorure de carbone, du butyrate de cuivre - pourtant insoluble, après agitation et mesure au spectrophotomètre, on constate que la réaction attendue (formation de dithizonate de cuivre) se produit.

Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 50 cc., on pèse 20 gr. d'huile.

On additionne et porte au trait avec une solution 0.001-0.0015% de dithizone dans du tétrachlorure de carbone (temps = 0).

On mesure immédiatement au spectrophotomètre, à $5140 \text{ \AA}$, l'absorption en fonction du temps. Le maximum est atteint après 15 minutes environ.

Pour les calculs comparatifs, il faut tenir compte des dilutions respectives : en volumes, nous avons pratiquement 22 cc. d'huile + 28 cc. de dithizone.

C'est lors de ces mesures que notre attention fut attirée par la relation entre l'oxydabilité d'une huile et la vitesse de destruction de la dithizone.

application de ce coefficient de partage.

Aussi, toute une série d'essais d'oxydation, accompagnés de dosage du cuivre dans la phase aqueuse vont suivre cet essai.

Comme les concentrations en jeu seront à présent de l'ordre du p.p.m. (teneur en cuivre courante des huiles), nous utiliserons la méthode plus sensible de dosage à la dithizone.

Avec cette dernière, nous ne doserons pratiquement que le cuivre, mais l'on sait que par rapport à celui-ci, l'action catalytique du fer est négligeable.

Essai n°16 (cf. graphique n°27)

Série

Résultats

I_p départ = 16

Volumes = 70 cc. totaux

après 4h. I/3

$\frac{I_p}{133} =$

1.- huile

133

2.- huile lavée eau bidistillée pH 1 (H_2SO_4)

42

3.- huile + 2 cc. eau bidistillée pH = 1

47

4.- huile +20 cc. eau bidistillée pH = 1

107

5.- huile lavée eau bidistillée pH = 5,9

137

6.- huile + 2 cc. eau bidistillée pH = 5,9

135,5

Nous avons lavé l'huile (échantillon n°2) en opérant avec 70 cc. de celle-ci et 40 cc. d'eau bidistillée; comme d'habitude, nous l'avons fait dans une ampoule à décanter, par agitation vigoureuse puis centrifugation de l'huile après décantation.

Conclusions

Le lavage de l'huile à pH = 5,9 (5) n'a aucune action alors qu'à pH = 1 (3), il ralentit considérablement l'oxydation. L'huile mise en présence de phases aqueuses à pH = 5,9 (6) et pH = 1 (2) traduit les effets attendus : aucune action et freinage.

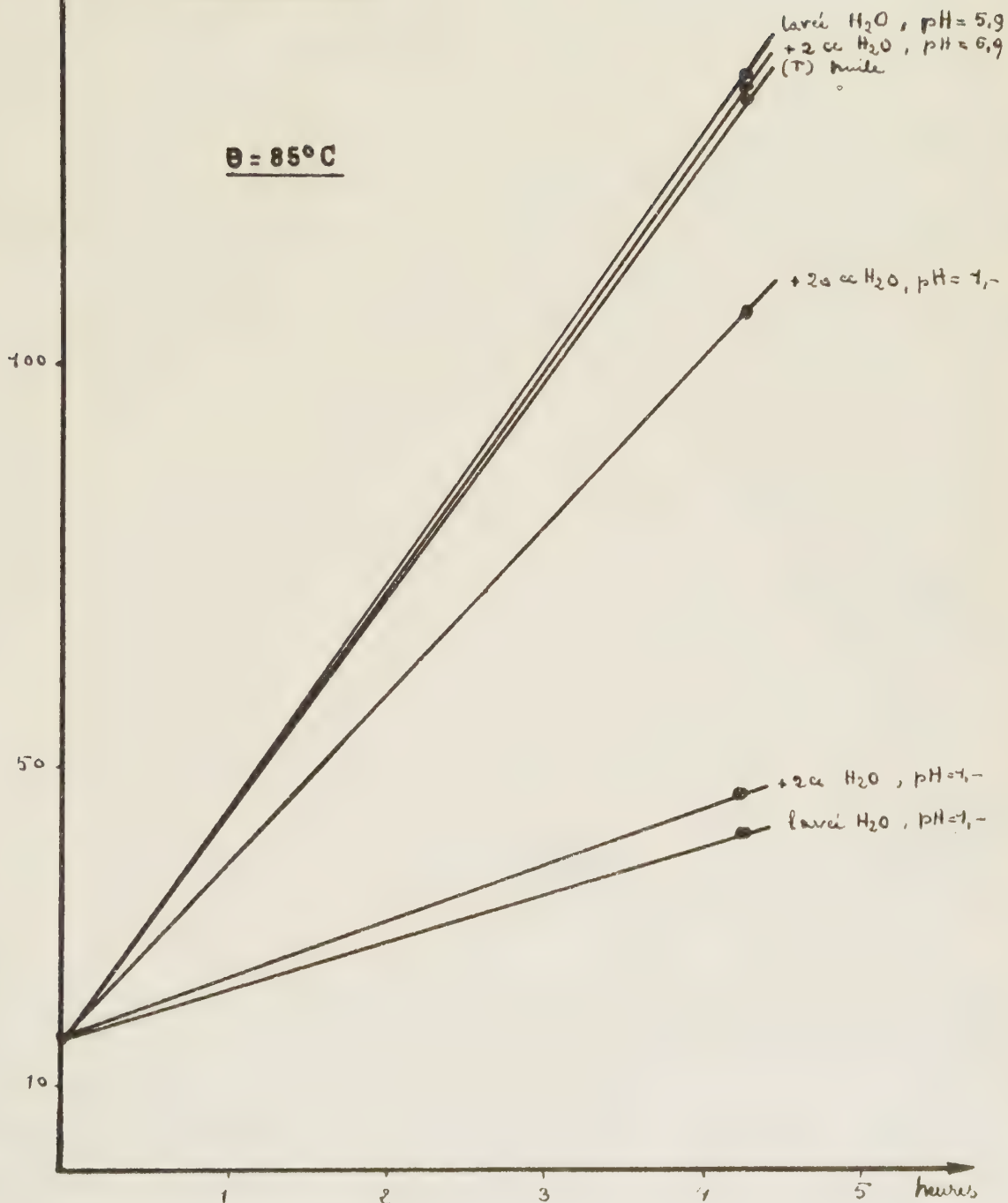
Il est confirmé qu'une forte proportion de phase aqueuse à pH = 1 (4) annule presque l'action retardatrice qu'elle devrait avoir, par suite de la rétension plus importante d'air.

$I_p \uparrow$

150

GR. N° 27

$\theta = 85^\circ \text{C}$



Dosages

C'était le premier dosage à la dithizone, et nous avons fait la mesure à 5.100 Å au lieu de 5.140 Å.

Il n'en est pas moins significatif.

- échantillon n°3 : 2 cc. pH = 1 concentration en Cu^{++} : 0.750

- échantillon n°6 : 2 cc. pH = 5,9 - concentration en Cu^{++} : 0.235

Le rapport $\frac{\text{conc. à pH 1}}{\text{conc. à pH 5,9}}$ est égal à 3,2 environ (en microgr./cc.)

Il y a bien des traces de cuivre dans la phase aqueuse à pH 5,9, mais nous avons constaté par après que l'eau bidistillée utilisée en contient.

L'important est de constater que le coefficient de partage est plus élevé à bas pH, ce qui cadre avec nos hypothèses et l'oxydation du système.

L'examen de la rapidité de l'oxydation des huiles lavées vient d'ailleurs renforcer notre point de vue.

Essai n°17Série

I_p départ = 92

Volumes = 53 cc. totaux

Résultats

après 5 I/2h.

$\frac{I_p}{p} =$

273

1.- huile

2.-, 4.- et 6.- huile + 3 cc. eau bidistillée et H_2SO_4

pH = 1

180-197-210

3.- et 5.- huile + 3 cc. eau bidistillée pH = 5,7

282-255

Conclusions

On voit que l'action retardatrice de la phase aqueuse à pH = 1 subsiste, mais qu'elle est faible. Ceci est dû à la teneur élevée en peroxydes au départ : la catalyse peroxydrique concurrence celle du cuivre.

Cependant, indépendamment de l'oxydation, si la théorie du coefficient de partage est vraie, on doit constater des concentrations différentes en ions Cu^{++} dans la phase aqueuse.

Dosages

Echantillons	phase aqueuse (volumes en cc)		concentration en Cu^{++} (en microgr/cc.)	diminution calculée de Cu^{++} dans l'huile (en microgr/gr.
	avant	après		
n°2 - pH = 1	3	5,5	2,30	- 0,280
n°3 - pH = 5,7	3	3	0,44	- 0,030
n°4 - pH = 1	3	2,5	2,80	- 0,160
n°6 - pH = 1	3	3	4,60	- 0,310

rapports $\frac{\text{conc. pH} = 1}{\text{conc. pH} = 5,7} = \underline{5,25} - \underline{6,4}$ et $\underline{10,4}$ env.

Ceux-ci sont variables, mais l'évaporation (cf. n°4) et la condensation (cf. n°2) d'eau provoquent des erreurs. Après l'essai d'oxydation, il est d'ailleurs difficile de mesurer exactement le volume de la phase aqueuse.

Le principal est de constater que la variation de concentration reste en faveur d'une élévation de la concentration en ions Cu^{++} à pH = 1, et que le calcul de la diminution de cuivre dans la phase lipidique, quoiqu'approximatif puisqu'il dépend de la mesure du volume de la phase aqueuse, montre que cet arrachement est faible à pH = 5,7 et relativement important à pH = 1.

Ces constatations mises en regard des vitesses d'oxydation des échantillons concordent parfaitement avec nos hypothèses.

Essai n°18Série

I_p départ = 12,5

Volumes = 56 cc. totaux

1.- huile

2.- et 4.- huile + 6 cc. eau bidistillée pH = 6,4

3.- et 5.- huile + 6 cc. eau bidistillée et H_2SO_4 pH = 1

6.- huile + 6 cc. eau bidistillée et H_2SO_4 pH = 2

Résultats

Heures	huile	eau bid. pH = 6,4		pH = 1		pH = 2
	1	2	4	3	5	6
3 3/4	71	56,5	68	41,5	43	45
6	115	98	105	71	71,5	72,5

Conclusions

Les actions retardatrices prévues sont enregistrées. Elles sont moins fortes, parce que le volume de la phase aqueuse est passé de 2-3 à 6 cc. et que, d'autre part, l'huile contient moins de cuivre (cf. dosage ultérieur).

Dosages

Echan- tillon	phase aqueuse				huile	
	avant	pH après (papierMerck)	volumes (en cc) avant	après	conc. en Cu ⁺⁺ (p.p.m.)	diminution calculée Cu ⁺⁺ (en p.p.m.)
n° 1	-	4	0	3	8,20	0,36
n° 2	6,4	5	6	5,5	3,70	0,45
n° 4	6,4	5-6	6	6,5	3,10	0,45
n° 3	1	1	6	4,5	3,60	0,32
n° 5	1	1	6	4,5	4,25	0,42
n° 6	2	1-2	6	4,5	4	0,40

$$\text{rapports} \quad \frac{\text{conc. pH} = 1}{\text{conc. "bid.T.Q."}} = \frac{\frac{3,60 + 4,25}{2}}{\frac{3,10 + 3,70}{2}} = \underline{1,15} \text{ env.}$$

$$\frac{\text{conc. pH} = 2}{\text{conc. "bid.T.Q."}} = \frac{\frac{4}{2}}{\frac{3,10 + 3,70}{2}} = \underline{1,17} \text{ env.}$$

Pas mal d'observations intéressantes sont à formuler :

- quoique plus faibles que précédemment, les rapports sont en faveur d'une concentration plus élevée en cuivre à bas pH. Ces rapports sont pratiquement identiques à pH 1 et pH 2, ce qui concorde avec l'oxydation de ces échantillons.

- un contrôle au papier indicateur du pH de la phase aqueuse après

2. It is essential to ensure that all data is entered correctly and that the system is regularly updated.

3. The second part of the document outlines the procedures for handling customer inquiries and complaints.

4. It is important to maintain a high level of customer service and to respond promptly to all requests.

5. The third part of the document describes the various methods used to collect and analyze data.

6. This section also includes a discussion of the challenges associated with data collection and analysis.

7. The fourth part of the document provides a detailed overview of the company's financial performance.

8. It includes a breakdown of revenue, expenses, and profit for each quarter.

9. The fifth part of the document discusses the company's marketing strategy and its effectiveness.

10. This section also includes a discussion of the company's competitive advantage.

11. The sixth part of the document describes the company's human resources management practices.

12. It includes a discussion of the company's recruitment, training, and retention strategies.

13. The seventh part of the document provides a summary of the company's overall performance and future outlook.

14. It includes a discussion of the company's strengths and weaknesses.

15. The eighth part of the document discusses the company's environmental and social responsibilities.

16. It includes a discussion of the company's efforts to reduce its carbon footprint and improve its social impact.

17. The ninth part of the document provides a conclusion and a list of recommendations for future action.

18. It includes a discussion of the company's long-term goals and the steps it will take to achieve them.

19. The tenth part of the document provides a list of references and a bibliography.

20. It includes a list of books, articles, and other sources used in the research.

21. The eleventh part of the document provides a list of appendices and a glossary.

22. It includes a list of tables, figures, and other supplementary information.

23. The twelfth part of the document provides a list of footnotes and a list of endnotes.

24. It includes a list of references and a bibliography.

l'essai d'oxydation, montre que celui-ci baisse jusqu'aux environs de pH = 4 à 5.

Ceci est à rapprocher de la baisse du pH constatée lors de l'essai n°5 et de l'essai décrit à la fin de ce paragraphe.

- nous avons observé une condensation appréciable d'eau dans le tube contenant le témoin huile seule (n°1). A tout hasard, nous avons dosé le cuivre et nous constatons que sa teneur y est très élevée. Cependant, la diminution calculée de cuivre dans l'huile montre que nous restons dans les normes.

Cette teneur en cuivre et cette condensation élevées deviennent compréhensibles lorsque l'on sait que d'une manière générale, les ions agissent comme germes de condensation dans les masses d'air sursaturées d'eau : l'application la plus connue de ce phénomène est la chambre de WILSON, à l'aide de laquelle ce dernier a fait des mesures de la charge électronique.

- par suite des condensations et évaporations différentes de la phase aqueuse, les volumes sont en fin d'essai plus élevés pour l'eau bidistillée telle quelle que pour l'eau acidifiée : pour cette raison, nous trouvons par calcul des diminutions de concentration en cuivre dans la phase lipidique égales, si pas légèrement supérieures, dans le cas de la phase aqueuse non acidifiée.

Une telle constatation ne peut que venir à l'appui de l'hypothèse du coefficient de partage, mais en regard de l'oxydation de ces échantillons, n'est plus tout à fait satisfaisante : les échantillons à pH 1 s'oxydent en effet moins rapidement, quoique l'action retardatrice soit de loin moins importante qu'auparavant.

Vu les conditions expérimentales, les dosages ne sont forcément pas très précis : il n'empêche que nous retenons la possibilité de voir se greffer un mécanisme supplémentaire en plus du transfert de phase à phase d'ions métalliques.

- - - - -

Afin de vérifier la baisse de pH d'eau bidistillée en contact avec de l'huile, nous avons effectué les essais suivants :

1.- 50 cc. d'huile et 50 cc. d'eau bidistillée sont émulsionnés pendant 3' à l'aide de l'ULTRA-TURRAX. On centrifuge ensuite la dispersion et mesure le pH de l'eau :

eau bidistillée au départ : pH = 6,4
après agitation : pH = 5

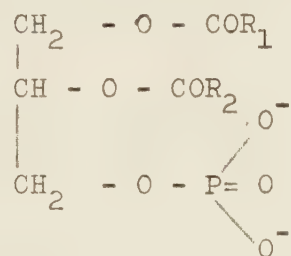
2.- Nous opérons de même, mais avec 200 cc. d'huiles A et B, et 15 cc. d'eau

eau bidistillée au départ : pH = 6,65
après agitation : pH = 4,35 (huile A)
pH = 3,75 (huile B)

Les abaissements de pH de la phase aqueuse constatés précédemment ne représentent donc pas des erreurs expérimentales.

L'explication la plus vraisemblable est le passage dans la phase aqueuse d'acides phosphatidiques, ou tout au moins de leurs ions H^+ .

Il faut savoir que ces acides glycérophosphoriques contiennent deux groupements acides, l'un fort, l'autre faible (94 à 96).



(structure α)

Par estérification de cet acide avec l'éthanolamine ($H_2N - CH_2 - CH_2OH$) ou son dérivé, triméthylé : la choline ($(CH_3)_3N(OH)-CH_2-CH_2OH$), on obtient ce que l'on considère respectivement comme la céphaline et la lécithine, c'est-à-dire des phosphatides.

Les phosphatides sont des produits tensio-actifs., ce qui inclut leur présence à une concentration élevée (70% env.) à l'interface huile/eau. Ils peuvent d'autre part former des complexes avec les protéines et les métaux : Ca^{++} , Mg^{++} et Cu^{++} .

Si on examine la composition des phosphatides, on s'aperçoit que la majorité des acides gras sont insaturés, que ce soient des phosphatides d'origine végétale ou animale (pour le beurre : 77% d'insaturés).

Dans l'immédiat, nous expliquons la baisse de pH d'une phase aqueuse dispersée au sein d'une phase lipidique et la possibilité de réaliser l'émulsion par simple barbotage par suite de la baisse notable de tension interfaciale due aux phosphatides : d'après un exemple donné (125), 0,11% suffisent pour

abaisser la tension interfaciale d'une huile de 30 à 8 dynes/cm..

D'autre part, par suite de leurs propriétés physiques et chimiques, notre attention est attirée par le rôle prépondérant que doivent jouer les phosphatides dans l'autoxydation de la phase lipidique des systèmes dispersés.

- - - - -

Essai n° I9

Série

I_p départ = 12,7

Volumes = 53 cc. totaux

1.- huile lavée avec une solution 0,001 m. (63,6 p.p.m. de Cu)

de CuSO_4 à pH = 5

2.- huile + 3 cc. d'eau bidistillée

pH = 6

3.- huile + 3 cc. d'eau bidistillée et H_2SO_4

pH = 1

Le lavage de l'huile s'est opéré de la manière suivante : dans une ampoule à décanter, on agite pendant 5 minutes 300 cc. d'huile et 100 cc. de la solution de CuSO_4 . On laisse décanter puis on centrifuge 15 min. à 3.000 t/min.

Résultats

Heures	lavée Cu^{++} 1	pH 6 2	pH 1 3
3	154	131	59
5 1/2	292	214	95,5

Conclusion

L'huile lavée avec la solution de CuSO_4 (1) s'oxyde plus vite, mais la différence n'est pas grande par rapport à l'échantillon huile + eau bidistillée pH 6 (2).

Ceci est en faveur de l'hypothèse du coefficient de partage, car le pH de la solution cuivrique (moins concentrée que précédemment) est relativement bas, et nous verrons lors du dosage, que l'eau utilisée, dont le pH est égal à 6

(donc plus élevé), contient du cuivre. Il suffit de comparer les tableaux d'oxydation de cet essai avec l'essai précédent (n°18), effectué 2 jours plus tôt avec la même huile, pour s'en rendre compte. La concentration d'eau dans le tube de Swift lors de l'essai d'oxydation, donc l'arrachement de cuivre de la phase lipidique, joue également un rôle.

Plus tard, nous nous rendrons compte également que l'essai d'oxydation n'a pas été suffisamment long pour atteindre l'équilibre.

Dosages

Echantillon	phase aqueuse					huile
	avant	pH après (pap. Merck)	volumes avant	après	conc. en Cu^{++} (p.p.m.)	diminution conc. en Cu^{++} (p.p.m.)
n°1	-	4-5	0	1,75	2,60	0,10
n°2	6	4	3	3	5,2	0,35
n°3	1	1	3	2,5	12	0,65
eau départ	6	-	-	-	2,20	-

$$\text{Rapport } \frac{\text{conc. pH 1}}{\text{conc. eau bid. T.Q.}} = \underline{2,3} \text{ env.}$$

Les variations enregistrées, tant pour l'eau que pour l'huile, sont celles prévues, en concordance avec la vitesse d'oxydation des échantillons correspondants (n°2- n°3).

La condensation d'eau est accompagnée ici également d'un arrachement de cuivre de la phase lipidique; quoiqu'il soit appréciable, il est moins important que lors de l'essai n°18, mais il est probable que ce phénomène soit irrégulier (condensations - évaporations, avec transferts de l'ion cuivre) car au cours d'un autre essai, qu'il est inutile de décrire en détail, nous avons trouvé 0,80 microgr/cc. comme teneur dans l'eau de condensation, qui représentait 2,75 cc.

- - - - -

CONCLUSIONS

Tous nos dosages montrent qu'à bas pH, la concentration en cuivre après

l'essai est beaucoup plus conséquente.

Dans les essais effectués avec de l'eau bidistillée telle quelle, le pH de cette dernière descend en général à 4 environ; les acides phosphatidiques notamment, en sont vraisemblablement la cause.

La moyenne du rapport de la concentration en ions Cu^{++} dans les phases aqueuses à pH 1 et à pH 4 environ est égale à :

$$3.2 + 5.25 + 6.4 + 10.4 + (1.15) \times 2 + 2.3 = 29.85 : 7 = 4.26, \text{ soit } \underline{4.25}_{\text{env.}}$$

ce qui signifie qu'il y a environ 4.25 fois plus de cuivre d'arraché de la phase lipidique à pH 1 qu'à pH 4 environ.

Quoiqu'étant comparatifs, pour une même série de dosages, ceux-ci ne sont pas suffisamment précis pour être absolus vu les conditions expérimentales, et également parce que l'équilibre n'est souvent pas atteint. Aussi ne nous est-il pas possible de définir un coefficient de partage déterminé :

$$K_{\text{pH}=x} = \frac{\text{conc. Cu}^{++} \text{ phase aqueuse}}{\text{conc. Cu}^{++} \text{ phase lipidique}} .$$

Il semble cependant bien qu'un tel coefficient de partage, en faveur de la phase aqueuse et variant en sens inverse du pH, existe.

- - - - -

IV. ESSAIS D'OXYDATION

En plus des essais précédents, nous en avons encore effectués quelques-uns, en vue de vérifier le bien-fondé de l'hypothèse du coefficient de partage de l'ion Cu^{++} entre les deux phases.

Nous exposons deux de ces essais :

Essai n°20

Série

I_p départ = huile telle quelle : 36

huile lavée Cu^{++} : 50

Volumes = 55 cc. totaux

- 1.- huile telle quelle (T₁)
- 2.- huile lavée avec une solution 0.005 m. de CuSO_4 (pH = 5) (T₂)
- 3.- (T₂) + 5 cc. de la solution 0.005 m. de CuSO_4

- 4.- (T_1) + 5 cc. de la solution 0.005 m. de CuSO_4
 5.- (T_2) + 5 cc. d'eau bidistillée (pH = 6, au départ)
 6.- (T_1) + 5 cc. d'eau bidistillée (pH = 6)

Le lavage de l'huile s'est opéré de la manière suivante : 400 cc. d'huile sont agités vigoureusement pendant une minute avec le même volume d'une solution 0.005 m. de CuSO_4 (318 p.p.m.). On laisse décanter, élimine la phase aqueuse et recommence l'opération. Après quoi, l'huile est centrifugée 5' à 3.000 t/min.

Si la loi du coefficient de partage est applicable, nous avons :

- oxydation plus rapide de (2) par rapport à (1) et (4); par suite du double lavage de l'huile avec son propre volume.
- (2) et (3) s'oxyderont à peu près aussi vite, (3) quelque peu moins, vu le pH (=5).
- (5) s'oxydera moins vite que (2), ou (3).
- (6) s'oxydera un peu moins vite que (1).

Résultats

Heures	(T_1) 1	(T_2) 2	(T_2)+ Cu^{++} 3	(T_1)+ Cu^{++} 4	(T_2)+ H_2O 5	(T_1)+ H_2O 6
2	74	254	250	(105)253	238	73
5	142	1040	913	(230)522	464	130

Conclusions

Tous ces résultats confirment nos prévisions. Il y a bien l'échantillon n°4 dont l'oxydation est anormalement basse, mais qu'il faut négliger en faveur des résultats obtenus le lendemain sur la même huile, dans les mêmes conditions (essai n°21).

Aussi, notre conviction quant à l'existence d'un certain coefficient de partage de l'ion Cu^{++} entre les deux phases s'en trouve-t-elle singulièrement renforcée.

Essai n°21

Série

I_p départ = 37

Volumes = 65 cc. totaux

1.- huile

2.- huile + 5 cc. d'une solution 0.005 m. de CuSO_4

3.- huile + 10 cc. d'une solution 0.005 m. de CuSO_4

4.- huile + 15 cc. d'une solution 0.005 m. de CuSO_4

5.- huile + 10 cc. d'une solution 0.0075m. de CuSO_4

En principe, si la loi du coefficient de partage s'applique rigoureusement, l'oxydation des échantillons 2, 3 et 4 doit être identique, et celle de l'échantillon n°5 (au total même quantité de Cu^{++} que 4.-) supérieure.

En effet, ce n'est pas la quantité totale de cuivre présente dans la phase aqueuse qui importe, mais bien la concentration.

Résultats

Heures	"huile"	0,005 m. Cu^{++}			0,0075 m. Cu^{++}
		5 cc.	10 cc.	15 cc.	10 cc.
	1	2	3	4	5
3	96	253	348	428	446
5	150	522	1001	1235	1370

Conclusions

Nous constatons donc que, contrairement à nos prévisions, la rapidité de l'oxydation croît de l'échantillon 2 à 4.

Nous remarquons cependant que si la variation est grande entre l'échantillon 2.- (5 cc.) et 3.- (10 cc.)- il y a pratiquement proportionnalité (la vitesse double environ)-, la variation est faible entre l'échantillon 3.- et 4.- (15 cc.).

Nos observations antérieures réunies avec celles-ci, nous permettent d'expliquer ce qui se passe : le coefficient de partage existe, mais d'autres facteurs interviennent :

- l'équilibre entre les deux phases assez long à établir
- le rôle de la surface de contact : en plus de la catalyse homogène, il y a catalyse hétérogène à l'interface par l'ion Cu^{++} .
- par conséquent le "brassage" de l'huile par la phase aqueuse.

Le rôle que peut jouer le volume de la phase aqueuse est donc ainsi clairement mis en évidence et suffit à expliquer les actions constatées.

A l'appui de notre hypothèse du coefficient de partage vient l'examen de l'oxydation de l'échantillon n°5 : la quantité totale de cuivre mise en jeu est la même que dans le cas de l'échantillon n°4. Le volume de la phase aqueuse est d'1/3 moindre; il s'oxyde cependant un peu plus rapidement.

Cet essai est intéressant parce qu'il en ressort que les mécanismes en jeu ne sont pas simples : ils sont multiples et complexes.

- - - - -

V. DOSAGES DE CUIVRE DANS L'HUILE PAR LA DITHIZONE

Nous avons appliqué la méthode que nous avons préconisée au paragraphe II.

Nous avons dosé entr'autres le cuivre dans huiles de maïs, A et B, que nous avons utilisées lors de nos essais d'oxydation précédent

Le maximum d'absorption à 5.140 Å était atteint après 8 à 15 minutes, et le calcul donne comme concentration minimum en cuivre dans les 2 huiles

H.M.A. : 0,27 (en microgr/gr.)

H.M.B. : 0,15

résultat intéressant à rapprocher de leurs vitesses d'oxydation

H.M.A : essai n°4 - I_p départ : 12,5

Volumes : 55 cc.

I_p après 4 1/6h. à 85,5°C. : 134

H.M.B. : essai n°18 - I_p départ : 12,5

Volumes : 56 cc.

I_p après h. à 85,5°C. : 115

après 4 1/6h. à 85,5°C. : 78

(par lecture sur graphique)

On voit donc que l'oxydation est moins rapide pour l'huile B, et il est très probable que la cause en soit due à la teneur moindre en cuivre.

Nous avons par la suite dosé à nouveau ces huiles, mais oxydées, ainsi que de l'huile de beurre fraîche (H.B.F.)

Voici les résultats :

H.M.A. - I_p = 210 : 0,20

H.M.B. - I_p = 41 : 0,13

H.B.F. - I_p = 7 : 0,44

Nous constatons donc que le calcul des concentrations en cuivre des huiles de maïs A et B donne des valeurs moindres maintenant que les huiles sont très oxydées.

Ceci s'explique aisément, vu que la courbe d'absorption de densité optique en fonction du temps passe par un maximum : des substances oxydantes présentes dans l'huile (notamment les peroxydes) détruisent vraisemblablement la dithizone et le dithizonate.

Ainsi, cette méthode de dosage n'est-elle valable que pour une même huile, de préférence peu oxudée.

Faisons remarquer que ces observations ne font que renforcer notre affirmation d'après laquelle l'huile A contient plus de cuivre que l'huile B. Les chiffres ont été cités à titre comparatif.

La coloration de la solution de dithizone dans du tétrachlorure de carbone est verte. La destruction de la dithizone est visible à l'oeil nu, car la solution perd sa coloration et prend une teinte brune à jaune.

C'est au cours de ces essais de dosage que nous avons remarqué des différences sensibles entre l'huile de maïs et l'huile de beurre, ce qui nous incitera à vérifier à tout hasard s'il n'y avait pas une relation quelconque entre l'oxydabilité de l'huile et la vitesse de destruction de la dithizone.

Le dosage direct du cuivre dans l'huile sera surtout utilisé pour contrôler l'action de lavages d'huiles, lesquels sont l'application pratique de la loi du coefficient de partage du cuivre entre les phases aqueuses et lipidiques.

- - - - -

C O N C L U S I O N S

=====

Des variations infimes de teneur en cuivre dans l'huile peuvent avoir une répercussion notable. Ces traces de cuivre (de l'ordre de 0.01 p.p.m.) étaient jusqu'alors considérées comme inoffensives.

La publication récente par KRUISHEER (126) d'un travail technique sur le beurre vient à l'appui de notre affirmation.

Le cuivre joue un rôle prépondérant dans l'autoxydation en émulsion, tout comme sur huile seule, et il semble que les autres agents ne font qu'accentuer, atténuer ou annuler son action pro-oxygène.

Il existe un certain coefficient de partage de l'ion Cu^{++} entre la phase lipidique et la phase aqueuse. Ce coefficient de partage est en faveur de la phase aqueuse et augmente fortement par élévation de la concentration en ions H^+ de cette phase à pH 1, il est environ 4 à 5 fois plus grand qu'à pH 4 env. L'équilibre est assez long à établir et un brassage intense des deux phases est nécessaire.

Ce coefficient de partage existe probablement pour les autres ions métalliques, et il n'est pas exclu qu'il en existe pour la plupart des constituants.

A l'appui de cette affirmation, nous citons une récente conférence de RUYS, des usines NAARDEN (Hollande), lequel a exposé qu'un coefficient de partage avait été mis en évidence, entre la phase grasse et la phase aqueuse, pour les divers gallates : pour celui de propyl, K égalerait 1 environ, tandis que pour le gallate de benzyl il serait égal - en faveur de l'huile - à 15 environ. Or, c'est ce dernier qui, dans la série, montrait un pouvoir antioxygène le plus puissant.

La chose est d'ailleurs ici aisée à comprendre : il s'agit d'une question de solubilités, mais il est intéressant de noter l'existence du coefficient de partage et sa relation avec l'autoxydation.

Pour le cuivre, il faut apparemment distinguer dans la phase lipidique : le cuivre dissout à l'état d'ion; le cuivre complexé mais restant électro-actif ou (et) dont les liaisons peuvent être rompues et libérer l'ion Cu^{++} ; le cuivre complexé, dont les liaisons - probablement covalentes - ne peuvent être rompues. Le cuivre semble n'agir comme catalyseur qu'à l'état ionique.

L'action retardatrice d'un bas pH est expliquée par le coefficient de partage du cuivre entre les deux phases.

D'après une de nos observations (cf.essai n° 18), il est possible qu'en plus du transfert de phase d'ions Cu^{++} , un ou d'autres mécanismes s'y superposent.

Notre attention a également été attirée par d'autres phénomènes qui régissent l'autoxydation des systèmes dispersés : divers équilibres (phosphatides, ions: à l'interface et dans les phases) longs à s'établir; le rôle des phosphatides principalement insaturés à l'interface huile/eau et la catalyse hétérogène par l'ion Cu^{++} .

L'application et la confirmation du coefficient de partage réside dans le lavage des huiles. Des essais seront poursuivis dans ce sens.

x x

x

CHAPITRE VII

DESTRUCTION DE LA DITHIZONE EN CORRELATION AVEC L'OXYDABILITE

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe V du chapitre VI, nous nous demandions si pareille relation n'existait pas.

Nous avons pris les deux huiles de maïs (H.M.A. et H.M.B.) et l'huile de beurre fraîche (H.B.F.) sur lesquelles le dosage de l'ion Cu^{++} venait d'être effectué, et avec celles-ci, nous avons fait l'essai suivant.

1.- l'huile dissoute, nous mesurons la vitesse de destruction de la dithizone au spectrophotomètre à 6.200 Å ;

2.- nous mettons 25 gr. d'huile en plaques de Pétri et effectuons un essai d'oxydation à 55°C . (essai n°22)

1.- Mesure de la vitesse de destruction de la dithizone

Comme décrit plus haut, nous pesons 20 gr. d'huile dans une fiole jaugée de 50 cc. et portons au trait avec une solution 0,001% env. de dithizone ($t = 0$); mais ici, la mesure de l'absorption se fait à 6.200 Å (maximum d'absorption de la dithizone).

Rappelons que suite au dosage du Cu^{++} (à 5.140 Å), les concentrations comparatives suivantes avaient été calculées (en microgr./gr.)

H.M.A.	($I_p = 210$):	0,20
H.M.B.	($I_p = 40$):	0,13
H.B.F.	($I_p = 7$):	0,44

A 6.200 Å , la densité optique originale de la solution de dithizone + huile, calculée d'après la dilution (pour porter au trait, nous avons dû ajouter 28 cc. dans le jaugé) est égale à 1,04.

Mesures

Les chiffres ci-dessous expriment la densité optique à 6.200 Å

Temps	H.M.A.	H.M.B.	H.B.F.
13'	0.289	0.710	0.980
17'30"	0.140	0.650	0.950
20'	0.082	0.592	0.950
23'	0.058	0.535	0.910
26'	0.043	0.510	0.910
33'30"	0.019	0.322	0.870
37'	0.017	0.260	0.850
49'30"	0.015	0.108	0.800
57'	0.014	0.068	0.770
67'	0.012	0.038	0.725
77'	0.011	0.024	0.690
85'30"	0.012	0.020	0.660
90'	0.011	0.018	0.660
102'30"	0.011	0.018	0.660
116'	0.010	0.018	0.555

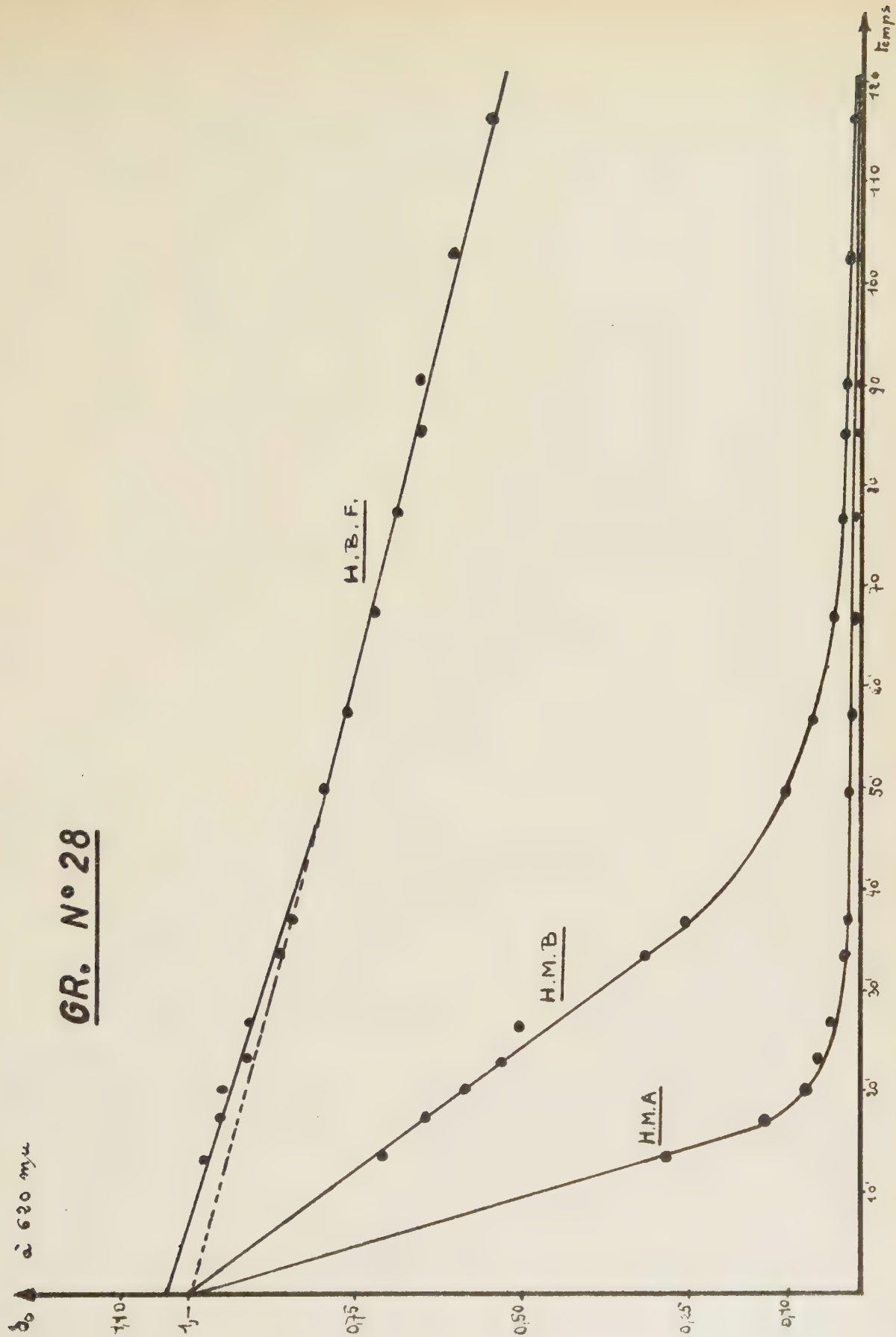
La destruction de la dithizone est brutale et rapide pour H.M.A. et H.M.B. mais surtout pour la première.

L'évolution $\delta_o = f(t)$ se représente par une droite jusque $t = 0,1$ à $0,2$ env., après quoi un long palier s'amorce.

Pour H.B.F., la destruction est presque nulle vis-à-vis des deux autres huiles et on obtient pour $\delta_o = f(t)$ une droite. Pendant les quarante premières minutes, la pente de cette droite est légèrement plus élevée, mais ceci est dû à la consommation de dithizone nécessaire à la formation du complexe dithizonate de cuivre. (cf. graphique n°28)

2.- Essai d'oxydation n°22 (cf. graphique n°29)

Les chiffres ci-dessous expriment comme d'habitude l'indice de peroxyde en microgr. d'oxygène actif par gr. de mat. gr.



Heures	H.M.A.	H.M.B.	H.B.F.
0	210	41	7
22	296	105	9
71	440	237	11
119 1/2	543	-	-
123	-	374	-
171	733	515	-
191 1/2			22
263			240
286			590
311			1060

S'oxydent donc, dans un ordre de vitesse croissant :

- H.B.F.
- H.M.B.
- H.M.A.

3. - Conclusions

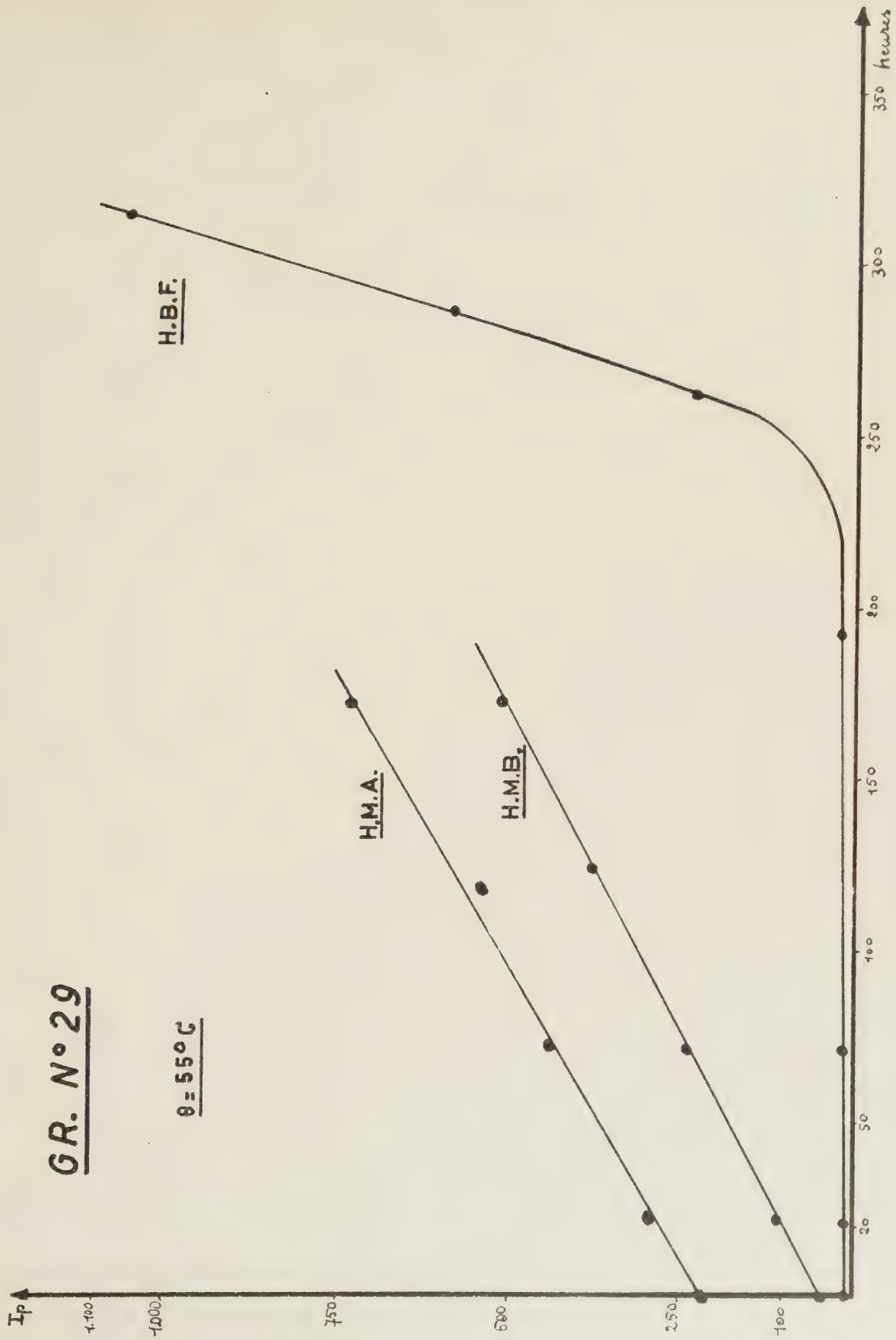
En rapprochant les courbes d'oxydation et celles de destruction de la dithizone, nous voyons qu'il y a relation étroite entre les vitesses d'oxydation de l'huile et les vitesses de destruction de la dithizone. Une faible pente de la courbe représentative de la vitesse de destruction de la dithizone en contact avec l'huile, correspond à une faible oxydabilité. Ce qui est remarquable, c'est que cette relation semble s'appliquer pour deux huiles différentes : beurre et maïs.

Cette constatation est très intéressante car elle est à rapprocher du mécanisme hypothétique supplémentaire entrant en jeu lorsque le pH de la phase aqueuse est acide.

- - - - -

GR. N° 29

$\theta = 55^{\circ}\text{C}$



C O N C L U S I O N

=====

Nous avons montré la relation qui existe entre l'oxydabilité d'une huile et la vitesse de destruction de la dithizone, une fois l'huile y dissoute.

Cette relation est intéressante car il est ainsi peut-être possible de mettre en évidence le ou les éventuels autres mécanismes intervenant en plus du passage de l'ion Cu^{++} de la phase lipidique dans la phase aqueuse.

D'après certaines de nos observations, il nous semble en effet que d'autres phénomènes sont également responsables de l'action retardatrice qu'a sur l'huile une phase aqueuse dont le pH est bas.

x

x

x

C. H U I L E S D E M A I S E T D E B E U R R E L A V E E S
=====

INTRODUCTION

L'existence d'un coefficient de partage de l'ion Cu^{++} (et probablement des autres ions métalliques) entre la phase aqueuse et lipidique, se confirme par la répercussion qu'entraîne le lavage d'une huile avec de l'eau de composition x et de $\text{pH} = y$.

Nous l'avons montré par les quelques essais effectués précédemment, en même temps que nos expériences sur huile en présence d'une phase aqueuse.

Nous avons aussi mis en évidence au chapitre VI (cf.essai n°18) de la section précédente, que si l'huile de maïs est brassée avec un volume relativement faible d'eau, le pH de cette dernière phase se trouve abaissé: nous devons en tenir compte puisque le coefficient de partage de l'ion Cu^{++} entre les deux phases varie avec le pH .

En plus de l'intérêt qu'offrent ces essais pour la confirmation du "coefficient de partage", il en est un autre, pratique: nombreux sont en effet les processus industriels de fabrication à partir de matières grasses, où celles-ci à un moment donné, sont en contact avec une phase aqueuse.

L'influence du lavage d'une huile par de l'eau non acidifiée est donc à tous points de vue intéressante.

Divers essais seront effectués sur huile de maïs et également sur huile de beurre, afin de développer nos constatations antérieures.

Nous contrôlerons également ces huiles à la dithizone pour nous permettre de vérifier si l'arrachement de cuivre de l'huile est bien la cause d'une oxydation moins rapide de celle-ci (cf.chap. VI), et si la relation entre l'oxydabilité et la vitesse de destruction de la dithizone subsiste dans ce cas.

CHAPITRE I

HUILES DE MAIS LAVEES A DIVERS PH

Nos observations précédentes :

- essai n° 8 : huiles lavées à pH 1 et pH 13
 - essai n° 16 : huile lavée à pH 5,9
 - essai n° 19 : huile lavée avec une solution 0,001 m. de CuSO_4 (pH = 5)
 - essai n° 20 : huile lavée avec une solution 0,005 m. de CuSO_4 (pH = 5)
- } eau bidistillée

nous ont montré que si l'huile est lavée avec de l'eau contenant du cuivre, il y a dissolution de celui-ci dans l'huile et augmentation conséquente de l'oxydation.

Les effets de la concentration du cuivre dans l'eau, des volumes respectifs huile/eau lors du lavage, et du nombre de fois que celui-ci est effectué, sont clairement mis en évidence par les essais n° 19 et 20, si l'on compare le mode opératoire avec la vitesse d'oxydation.

Quand l'huile est lavée avec de l'eau, les essais n° 8 et 16 montrent, en concordance avec l'oxydabilité, l'influence de la concentration en ions H^+ : à pH 1 l'oxydabilité de l'huile diminue, par arrachement de cuivre de la phase lipidique, tandis qu'à partir de pH 6 environ, du cuivre peut encore être enlevé de l'huile à condition que l'eau soit rigoureusement exempte de cuivre. Le coefficient de partage semble très faible en faveur de l'eau à pH 6 environ, et doit vraisemblablement s'inverser en faveur de l'huile au-dessus de cette valeur. L'influence des volumes huile/eau de lavage est également mise en évidence, ainsi que le nombre d'opérations (ce qui explique qu'à pH 13, il soit encore possible d'extraire du cuivre de l'huile : essai n° 8).

Un essai d'oxydation comportant une série d'huiles lavées différemment va confirmer ces conclusions basées sur des essais isolés.

Essai n° 23

Série

Ip départ = 30,5

Volumes = 50 cc.

1. huile (T1)
2. (T1) lavé à pH = 6,3
3. (T1) lavé à pH = 1 (T2)
4. (T2) lavé à pH = 6,3 (T3)
5. (T3) lavé à pH = 1
6. (T3) lavé à pH = 13 environ (NaOH 0,1 N)

Le lavage s'effectue deux fois, et l'on opère avec des proportions huile/eau bidistillée 2:1. L'eau bidistillée acide est amenée comme d'habitude à pH 1 de l' H_2SO_4 (p.a.)

Indiquons immédiatement que l'eau bidistillée utilisée contient des traces de cuivre (quelques dixièmes de p.p.m.), ce qui permettra la compréhension des résultats.

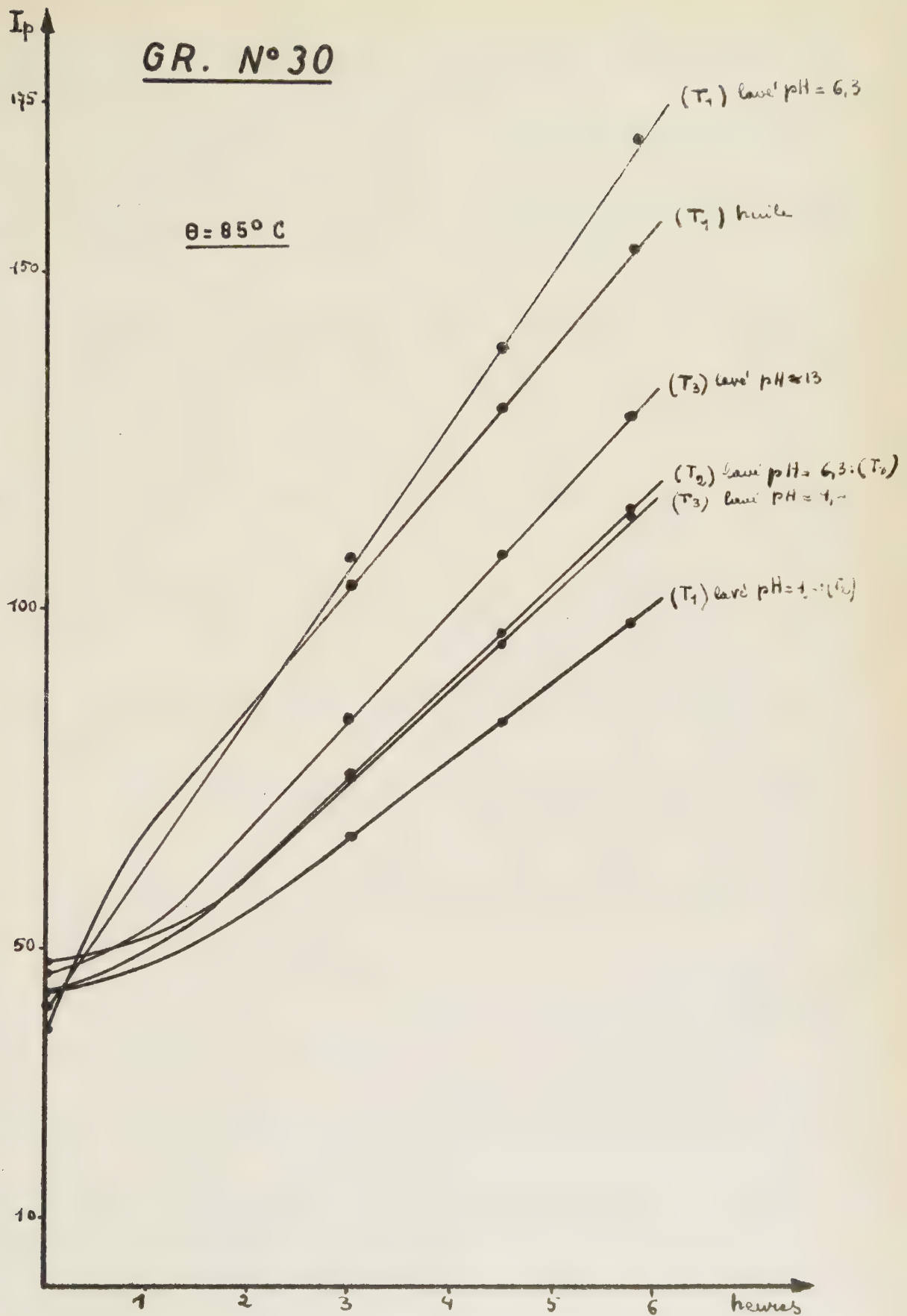
Par précaution, nous dosons les peroxydes au départ de chacun des échantillons (cf. tableau ci-dessous - Résultats); comme prévu, la manipulation en augmente la teneur, mais les résultats restent néanmoins comparatifs.

Résultats (cf. graphique n° 30)

Heures	Huile 1	pH 6,3 2	pH 1 3	pH 6,3 4	pH 1 5	pH 13 6
0	37,5	41	43	43	48	46
3	I04	I08	67	76	75	84
4 1/2	I30	I39	84	97	95	I08
5 3/4	I54	I70	98	II5	II4	I29

Conclusions :

- le lavage "neutre" à pH 6,3 augmente très légèrement la vitesse d'oxydation. Ceci est dû aux traces de cuivre que contient l'eau.
- le lavage "acide" à pH 1 (T2) retarde notablement l'oxydation. Il faut tenir compte de la teneur en peroxyde relativement élevée au départ, ce qui tend à atténuer l'action du traitement de l'huile : la catalyse peroxydique concurrence celle du cuivre (cf. essai n° I7).



- le lavage "neutre" (T3) de l'huile lavée précédente (T2) augmente légèrement l'oxydation (par suite des traces de cuivre dans l'eau).
- le lavage "acide" de l'huile précédente (T3) est pratiquement sans action (vu la teneur en cuivre trop basse de l'huile).
- le lavage "alcalin" vers pH 13 de cette huile précédente (T3) augmente légèrement l'oxydation (par suite des traces de cuivre dans l'eau).

Cet essai d'oxydation confirme donc pleinement nos hypothèses quant aux variations du "coefficient de partage" suivant le pH.

Dosages

Le dosage direct du cuivre dans l'huile par la dithizone donne les résultats comparatifs suivants :

huile départ	= 0,13	} (en micr. de Cu^{++} / gr. d'huile).
huile lavée pH 6,3	= 0,06	
huile lavée pH 1	= 0,09	

On constate donc qu'effectivement la concentration de cuivre dans l'huile est moindre par lavage à l'eau.

Cependant, on observe que la diminution est plus grande à pH = 6,3 qu'à pH = 1.

Aussi, pouvons-nous à nouveau émettre l'hypothèse d'un mécanisme autre que le passage de phase à phase de l'ion Cu^{++} .

D'autre part, il se peut également que nous ayons ici une mesure relativement totale de la concentration en cuivre, alors qu'une partie de celui-ci seulement est à même de catalyser l'oxydation.

Le cuivre peut en effet être lié solidement à d'autres molécules et dans ce cas ne pouvoir être extrait de l'huile.

C'est chose d'ailleurs fort probable, car autrement, après n lavages la concentration du cuivre dans l'huile tendrait vers 0.

C O N C L U S I O N

=====

L'hypothèse du coefficient de partage - variable suivant le pH - de l'ion Cu^{++} entre les phases aqueuses et lipidiques, appliquée au lavage des huiles de maïs, s'avère fructueuse.

Le dosage comparatif du cuivre dans les huiles lavées à divers pH, montre qu'en concordance avec la vitesse d'oxydation, il y a arrachement du cuivre par lavage.

Ces dosages attirent également l'attention sur la superposition d'un éventuel autre mécanisme lorsque le pH de l'eau est bas, et/ou sur la différence possible de l'action catalytique du cuivre suivant la forme sous laquelle il se trouve dans la phase lipidique.

x

x

x

CHAPITRE II

HUILES DE MAIS ET DE BEURRE LAVEES A PH 1

I. INTRODUCTION

Vu les résultats satisfaisants (cf. Chap. I), nous allons tester sur une autre huile : l'huile de beurre, l'action d'un lavage acide.

En plus, nous doserons comparativement par la dithizone directement le cuivre dans les diverses huiles.

Suite à la corrélation possible entre l'oxydabilité de l'huile et la vitesse de destruction de la dithizone (cf. B - Chap. VII), nous mesurerons cette dernière.

Les huiles traitées seront mises à oxyder en plaques de Pétri, à 50° C. et à 25° C.

Ces diverses opérations seront effectuées simultanément.

II. MANIPULATIONS

De l'huile de beurre conservée en "freezer" (-20°C) depuis plusieurs mois et de l'huile de maïs sont agitées, avec leur propre volume d'eau bidistillée amenée à pH 1 par de l' H_2SO_4 dans une ampoule à décanter pendant 5 minutes.

On laisse décanter puis centrifuge l'huile 30' à 2500 t/min.

III. DOSAGES

Huile de maïs telle quelle (H.M.)	: 0,1250	
Huile de maïs lavée à pH 1 (H.M.L.)	: 0,0125	(en microgr. de Cu^{++} /gr. d'huile)
Huile de beurre telle quelle (H.B.)	: 0,4400	
Huile de beurre lavée à pH 1 (H.B.L.)	: 0,3600	

On voit que le lavage de l'huile de maïs ôte pratiquement tout le cuivre, tandis que peu de différence est enregistrée dans le cas de l'huile de beurre.

D'autra part, la teneur en cuivre de l'huile de beurre semble très élevée par rapport à celle de l'huile de maïs.

IV. DESTRUCTION DE LA DITHIZONE

cf. graphique n°31

Les chiffres expriment la densité optique à $6.200 \text{ \AA}$ de la solution de dithizone à 40% d'huile, par rapport à du tétrachlorure de carbone contenant la même proportion d'huile.

La densité optique initiale des solutions dithizone + huile est égale à 0,73 (chiffre obtenu par calcul, en tenant compte des dilutions respectives de l'huile de la solution de dithizone).

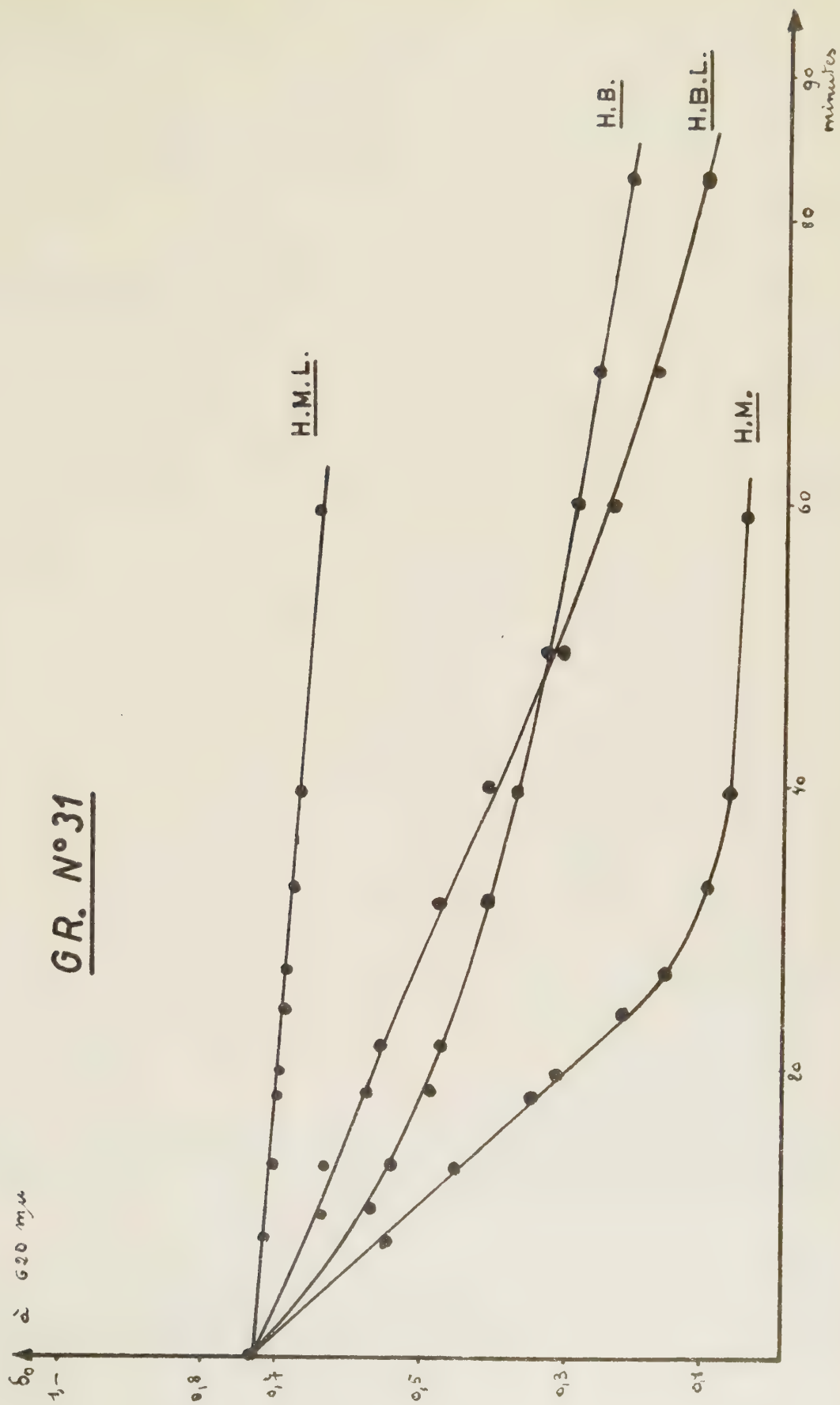
Temps	H.M.	H.M.L.
8'30"	0,555	0,725
13'30"	0,485	0,723
18'	0,355	0,710
20'	0,310	0,710
24'	0,215	0,705
27'	0,169	0,703
33'	0,108	0,690
39'30"	0,079	0,685
59'	0,053	0,655
4 h 15'	0,028	0,435

Temps	H.B.	H.B.L.
10'30"	0,575	0,650
13'30"	0,550	0,640
18'30"	0,495	0,580
22'	0,480	0,570
32'	0,415	0,480
40'	0,377	0,414
49'	0,330	0,318
60'	0,295	0,245
69'	0,265	0,178
82'30"	0,225	0,109

Nous constatons une grande différence de pente entre l'huile de maïs telle quelle et celle lavée à pH 1. Pourtant, l'indice de peroxyde est identique dans les deux cas et égal à 14 (cf. ci-après : IV). La destruction de la dithizone est très faible dans le cas de l'huile traitée, alors qu'elle est rapide pour l'huile témoin. Nous obtenons comme précédemment des droites pour $\delta_o = f(t)$.

Pour l'huile de beurre, nous n'obtenons pas de droites mais deux courbes

GR. N° 31



qui s'entrecroisent pour $t = 49'$ environ.

Les différences entre les deux courbes sont d'ailleurs faibles.

La vitesse de destruction de la dithizone pour les deux huiles de beurre est intermédiaire entre celle des deux huiles de maïs.

V. ESSAI D'OXYDATION A 50° C (cf. graphique n°32)

Nous opérons comme d'habitude en plaques de Pétri.

Heures	H.M.	H.M.L.	H.B.	H.B.L.
0	14	14	11	10
23	53	14	-	-
64 1/2	156	16	11,5	11,5
95	222	27	-	-
162	341	116	17	18
213 1/2	432	188	-	-
270	562	288	24	26
377 1/2	750	427	190	275
400 1/2			509	517
429 1/2			924	881

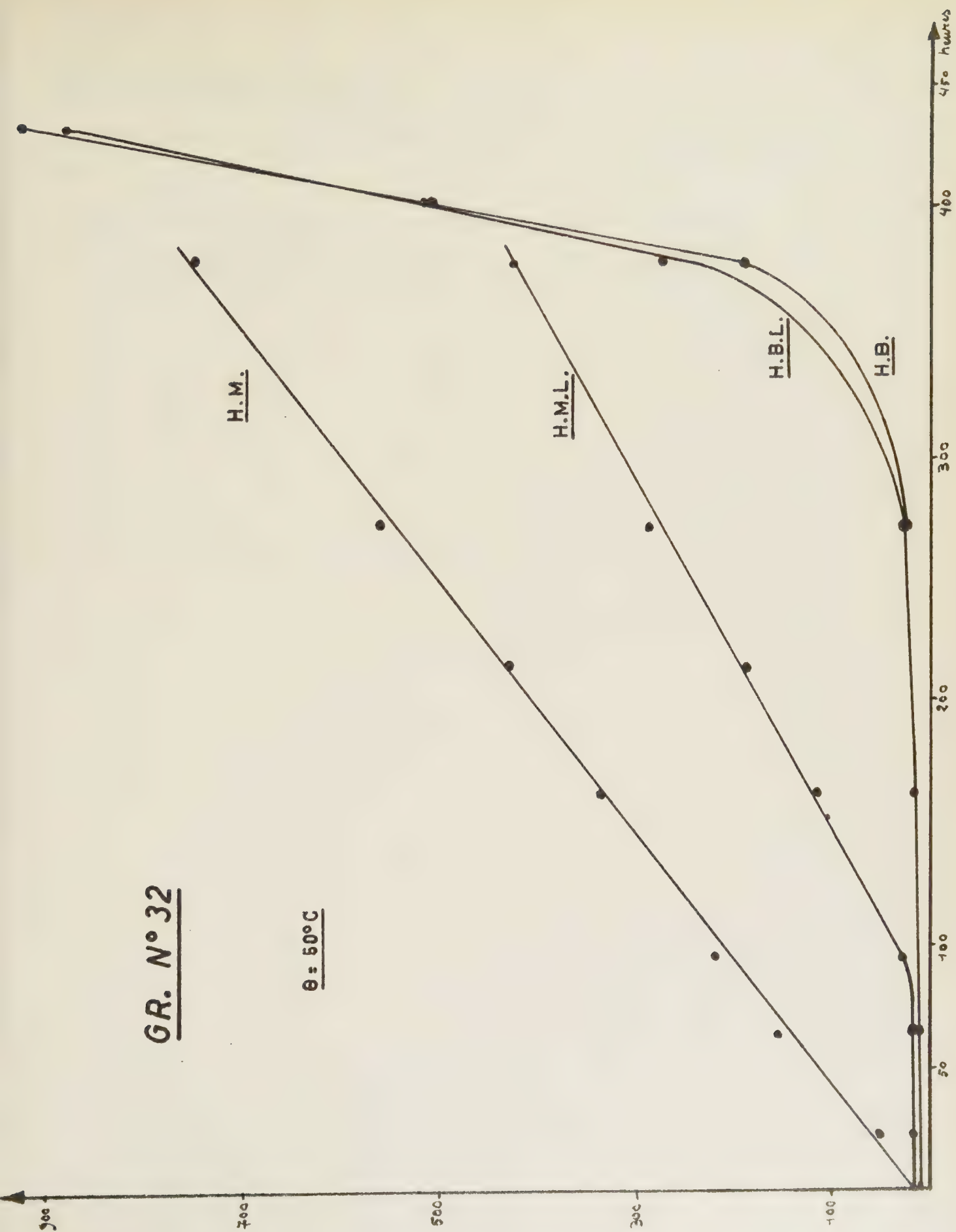
Nous constatons que le lavage acide de l'huile de maïs a une action retardatrice nette, en concordance avec les dosages de cuivre dans l'huile et les vitesses de destruction de la dithizone.

Ce même lavage n'a pratiquement aucune action sur l'huile de beurre; la concordance des dosages du cuivre et des vitesses de destruction de la dithizone subsiste.

Par contre, les huiles de maïs et de beurre comparées entre elles n'ont pas une vitesse de destruction de la dithizone en rapport avec leur oxydabilité.

GR. N° 32

$\theta = 50^{\circ}\text{C}$



VI. ESSAI D'OXYDATION A 25° C

Egalement effectué en plaques de Pétri, il confirme les résultats précédents.

Jours	H.M.	H.M.L.	H.B.	H.B.L.
0	14	14	11	10
7	39	13	-	-
17	89	16,5	-	-
26	203	48	-	-
49	340	192	14	16
82	448	328	-	-
110	625	500	26	41
172			132	169

- - - - -

C O N C L U S I O N

=====

L'action retardatrice d'un lavage acide de l'huile de maïs est encore une fois de plus mise en évidence.

L'explication de ce phénomène semble résider principalement dans l'extraction de cuivre de la phase lipidique, vu le coefficient de partage de l'ion cuivre très en faveur de la phase aqueuse à bas pH.

D'après nos observations, il se peut que sur ce mécanisme s'en greffent un ou plusieurs autres: cette hypothèse serait renforcée par la constatation de vitesses différentes de destruction de la dithizone.

Il n'est pas exclu que, par action d'un bas pH, se produisent dans l'huile par exemple des isomérisations de corps actifs (+) en corps non actifs sur l'autoxydation de la matière grasse; une des deux formes peroxydiques peut être plus active par exemple; d'autre part, on sait que le tocophérol existe sous plusieurs structures isomères et que leurs pouvoirs antioxygènes varient grandement.

Les vitesses de destruction différentes de la dithizone traduiraient l'élimination de l'agent oxydant-actif ou l'apparition de corps (plus) antioxygènes.

Le lavage de l'huile de beurre n'a pratiquement pas d'influence sur sa vitesse d'oxydation.

L'examen des vitesses de destruction de la dithizone traduisent ce fait.

Celui-ci est également mis en évidence par la proportion de cuivre "arrachée" de la phase lipidique, négligeable par rapport aux variations enregistrées pour l'huile de maïs.

Il est vraisemblable qu'une telle divergence d'action soit due à la compo-

sition différente en insaponifiable et que le cuivre soit plus fortement complexé, ou, en d'autres termes, que les liaisons chimiques qui l'unissent à d'autres molécules soient plus solides.

Dans le cas d'huiles lavées à pH 1, si nous comparons entr'elles les vitesses de destruction de la dithizone et l'oxydabilité des huiles de maïs et de beurre, nous constatons que la relation n'existe plus.

Elle ne subsiste que pour une même huile.

x

x

x

IVème Partie

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S
=====

Nous assistons trop souvent à des généralisations d'actions particulières, lesquelles, sont exactes, mais dans des conditions expérimentales bien déterminées. Et ces dernières importent parfois, par suite de l'ignorance de l'influence que peuvent avoir certains facteurs.

Aussi, allons-nous ici plutôt nous attacher à dégager de tous les essais que nous avons effectués, les phénomènes susceptibles de régir l'autoxydation en émulsion.

Toutes nos expériences ont lieu sur des systèmes dispersés du type "eau dans huile", mais nous pourrions, à la suite de cette synthèse, nous rendre compte que les mécanismes mis en évidence doivent certainement jouer un rôle dans les émulsions du type inverse : "huile dans eau".

Pour la même raison, nous pouvons invoquer la possibilité de l'extension du cas particulier de l'émulsion à l'huile en général, les solutions colloïdales constituant des systèmes transitoires.

- - - - -

Les phénomènes se produisant lors de l'autoxydation en émulsion sont nombreux et complexes : il y a habituellement interférence entre les divers mécanismes, la prédominance d'un ou plusieurs de ceux-ci dépendant des conditions expérimentales.

Aussi n'est-il pas en général possible de les dissocier.

D'une façon générale, nous avons surtout mis en évidence le rôle prépondérant :

- du CUIVRE
- de l'INTERFACE et des produits TENSIO-ACTIFS
- des EQUILIBRES ENTRE PHASES

Nous avons pu montrer qu'interviennent les mécanismes suivants :

- catalyse homogène : action du cuivre dissous, principalement.

- catalyse hétérogène : action du cuivre à l'interface.
- coefficient de partage variable - suivant le pH - de l'ion Cu^{++} ; entre les deux phases; ce coefficient existe vraisemblablement pour la plupart des corps.
- adsorption compétitive à l'interface.

Il est vraisemblable, d'autre part, que :

- le pH en lui-même a une action, par isomérisation de corps actifs par exemple.
- la solubilité dans l'huile est compétitive.
- la pression osmotique des deux phases intervient.

- - - - -

Dans ces divers phénomènes, nous centrons l'attention sur la catalyse de l'autoxydation par le cuivre. Nous espérons ainsi pour mieux dégager le problème, et aussi parce que l'effet catalytique du cuivre est de loin le plus important.

Mais il est évident, que des traces d'autres métaux, tels que le fer, le cobalt et le manganèse par exemple, peuvent jouer un rôle analogue. Leur effet se superpose par conséquent à celui du cuivre.

Nous avons d'ailleurs signalé, lors de nos essais, que nos méthodes de dosage ne sont que "relativement" sélectives.

- - - - -

Le lavage des huiles est une application naturelle du coefficient de partage. Mais ici peuvent également intervenir les phosphatides, dont l'insolubilisation augmente : leur "gonflement" en présence d'eau est chose connue.

Les phosphatides doivent jouer un rôle important puisqu'on les retrouve à l'interface à une concentration de l'ordre de 70%, et que pour ceux-ci, la majorité des acides gras sont insaturés.

Ces phosphatides, substances amphotères dont le point isoélectrique se situe vers $\text{pH} = 3$ à 4 , peuvent provoquer des variations de pression osmotique, ce qui expliquerait l'apparente anomalie constatée lors de l'essai B - N°5 : inversion des vitesses d'oxydation pour les échantillons en présence d'une

phase aqueuse à pH 3 et 4; augmentation moindre de l'acidité de cette dernière après oxydation.

On passe en effet dans les systèmes ioniques, dans lesquels certains ions ne sont pas diffusibles, par un maximum de pression osmotique pour $\text{pH} = \text{pI}$.

A l'interface, des molécules orientées (du type phosphatides - émulsionnant utilisé) peuvent jouer le rôle d'une membrane semi-perméable (127).

La puissante action catalytique du cuivre doit être différente suivant la forme sous laquelle il se présente. A l'état d'ion, le cuivre agit indiscutablement. Sous forme complexée, il doit encore agir à condition qu'une certaine polarité, ou électro-activité subsiste (phosphatides - protéines, par exemple).

Bien souvent, l'action pro-oxygène d'un corps liposoluble réside simplement dans sa liaison avec un catalyseur comme le cuivre et solubilisation dans l'huile.

Si la liaison chimique du cuivre est trop stable (agents "séquestrants"), ce corps apparaît comme antioxygène.

Les termes "anti- et pro-oxygènes" apparaissent donc peu représentatifs dans certains cas.

Nous avons mis en évidence qu'habituellement, ces substances ne font qu'accentuer ou atténuer l'action catalytique de traces de cuivre.

Il est intéressant de confronter cette conclusion avec les travaux de TADAAKI BITO (128), lesquels montrent que la corrosion du cuivre et du fer sont moindres en présence d'antioxygènes. Ce résultat est atteint par simple immersion de ces métaux dans des solutions d'acide nordigydroguaiarétique et de gallate de propyl. par exemple.

R E S U M E D E L A T H E S E
=====

Nous avons d'abord mis au point les techniques expérimentales indispensables: il fallait en effet rechercher des méthodes d'oxydation et de contrôle adéquats dans ce cas bien particulier. D'autre part, l'obtention de l'émulsion et sa stabilisation physique et biologique soulevaient d'autres problèmes: un émulsionnant et un antiseptique actifs et sans action sur l'évolution de l'oxydation de la matière grasse se révélaient nécessaires.

Nous avons abordé le sujet avec de l'huile de beurre synthétisée, c'est-à-dire le triglycide pur: son utilisation était théoriquement très séduisante.

Nous avons ainsi examiné l'action de la lécithine, du tocophénol, du carotène et de divers solvants.

Mais l'usage courant d'huile synthétique comme substrat expérimental dut être abandonné par suite de la faible rentabilité du processus.

Sur l'huile de beurre naturelle, nous avons étudié l'action du froid et l'incidence de l'état physique de la matière grasse sur la vitesse d'oxydation de celle-ci. En émulsion, nous avons mis en évidence l'influence de traces de métaux lourds (le cuivre en particulier), observant déjà une variation suivant le pH de la phase aqueuse, en corrélation avec la dissolution de gaz carbonique. Nous avons démontré l'influence propre de divers anions - phosphate, citrate, carbonate et acétate - à divers pH. Nous avons également constaté l'action anti-oxygène du lait écrémé chauffé dans diverses conditions.

Mais ce ne fut finalement que grâce à l'imagination et la mise au point d'un test rapide et valable que nous avons pu attaquer le problème plus logiquement, chaque série d'essais pouvant être motivée par les résultats acquis.

Ainsi, sur de l'huile de maïs commerciale, à partir d'une étude de l'action des laits écrémés chauffés en milieu alcalin et des produits de réaction de Maillard, nous avons été amenés à examiner successivement:

- l'influence du pH de la phase aqueuse;
- l'action particulière de l'émulsionnant et des acides gras;
- la catalyse de l'oxydation par l'ion Cu^{++} ;

- l'inhibition de cette catalyse à l'aide d'acides animés, par formation d'autocomplexes;
- l'inhibition de cette catalyse par simple abaissement du pH de la phase aqueuse;
- le mécanisme d'action de cette dernière inhibition, ce qui nous permet de démontrer l'existence d'un coefficient de partage - variable suivant le pH - de l'ion Cu^{++} entre les deux phases. Explication, semble-t-il, partielle, car nous pûmes constater qu'à ce mécanisme s'en superposerait un autre, hypothétiquement éclairci par l'observation de cinétiques différentes de destruction de la dithizone.

L'élucidation de ces mécanismes nous a permis d'étendre nos conclusions aux huiles de maïs simplement lavées et d'invoquer la possibilité de l'extension du cas particulier de l'émulsion à l'huile en général.

Des vérifications suivant le premier procédé furent effectuées sur les deux huiles.

La composition et les propriétés physiques, ainsi que la proportion de la phase aqueuse constituent donc des facteurs déterminants de l'autoxydation des huiles émulsionnées.

Le cuivre, toujours présent, ne fût-ce qu'à l'état d'infimes traces, joue un rôle important, même à des teneurs considérées comme inoffensives jusqu'alors.

Nombreux et complexes sont les phénomènes qui régissent le système étudié.

x

x

x

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
=====

- (1) HOMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Vol.II, p. 51 : HOLMAN R. - Autoxydation of Fats and Related Substances, p. 85. London, 1954.
- (2) TOLLENAER, F. - Bestrijding van koelhuisgebreken van boter met behulp van antioxydanten in het bijzonder met tetra-alkylthiuramdisulfiden. Utrecht, 1953
- (3) MATTEL, K. and BLACK, H. - J. Amer.Oil.Chem.Soc., 24, 325 (1947)
- (4) SCARBOROUGH, D. and WATTS, B. - Food Technol., 3, 152 (1949)
- (5) WATTS, B., LEHMANN, B. and GOODRICH, F. - J. Amer.Oil.Chem.Soc., 26, 481 (1949)
- (6) WATTS, B. - J. Amer.Oil.Chem.Soc., 27, 48 (1950)
- (7) LEHMANN, B. and WATTS, B. - J. Amer.Oil.Chem.Soc., 28, 475 (1951)
- (8) SPETZIG, L. - Svensk.Kem.Tid., 64, 191 (1952)
Acta Chem.Scand., 8, 1643 et 1646 (1954)
- (9) CHIPAULT, J., MIZUNO, G. and LUNDBERG, W. - Food Research, 20, 443 (1955)
- (10) PATEL, S., KUMITA, S. and RADHAKRISHNA RAO - J.Sci.Ind.Research, 14 C, 17 (1955)
- (11) SUTHEIM, G. - Introduction to Emulsions. London, 1947
- (12) PASCAL, P. - Chimie Générale, t.IV, p.193 et sq., Paris 1952
t.III, p.50 et sq., Paris 1951
- (13) REIS, T. - Introduction à la chimie-physique des surfaces. Paris, 1952
- (14) SUMNER, C. - Clayton's, the Theory of Emulsions and their Technical Treatment. London, 1954
- (15) COR, P. - Emulsions, mousses, détersions. Paris, 1955
- (16) GLASSTONE, S. - Textbook of Physical Chemistry, p. 1275. London, 1953
- (17) DEUEL, H. - The Lipids : their Chemistry - t.I, p. 108 et 166. New York, 1951
- (18) AUDOUIN, A. et LEVASSEUR, G. - Oléagineux, 4, 95 (1949)
- (19) HOLMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids. Vol. I, II, III New York, 1952, 1954, 1955
- (20) BAILEY, A. - Industrial Oil and Fats Products. New York, 1951
- (21) Les Journées Scientifiques du C.N.R.S.: Les corps gras alimentaires. Paris, 1949
- (22) PAQUOT, C. - Rev.Ferm.Ind.Alim., 8, 72 et 119 (1953)
- (23) LEA, C. - Chem. and Ind., 49, 1303 (1953)
- (24) MARCUSE, R. und BORGSTROM, G. - Fette und Seifen, 55, 545 (1953)
- (25) JACOBS, M. - The Chemistry and Technology of Food and Food Products. New York, 1951
- (26) JAMIESON, G. - Vegetable Oils and Fats. New York, 1943
- (27) ECKEY, E. - Vegetable Oils and Fats. New York, 1954
- (28) HILDITCH, T. - The Chemical Constitution of Natural Fats. London, 1949
- (29) RALSTON, A. - Fatty Acids and their Derivates. New York, 1948

- (30) LUNDBERG, W. - A Survey of Present Knowledge, Researches and Practices in the U.S.A. concerning the Stabilization of Fats. Public. of the Hormel Institute (Univ. of Minnesota), n°20, August, 1947
- (31) WILLIAMS, K. - Oils, Fats and Fatty Foods. London, 1950
- (32) SISLEY, J.P. - Oléagineux, 5, 478 (1950)
- (33) DUBOULOZ, P. - Oléagineux, 7, 465 (1952)
- (34) BERGSTROM, S., BLOMSTRAND, E. and LAURELL, S. - Acta Chem.Scand., 4, 245 (1950)
- (35) ALLEN, R. and KUMMEROW, F. - J. Amer.Oil.Chem.Soc., 28, 101 (1951)
- (36) HOLMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Vol.II, p. 51 : HOLMAN, R. - Autoxidation of Fats and Related Substances, p. 69. London, 1954
- (37) HAMILTON, L. and OLCOTT, H. - Ind.Eng.Chem., 29, 217 (1937)
- (38) HILDITCH, T. and GUNSTONE, F. - J.Chem.Soc. London, p. 836 (1945)
- (39) LOURY, M. et MELLIER, M. - Oléagineux, 4, 665 (1949)
- (40) MELLON, M. - Analytical Absorption Spectroscopy. London, 1950
- (41) KARRER, P. and JUCKER, E. - Carotenoïds. New York, 1951
- (42) WOLFF, J.P. - Revue Franç. des Corps Gras, I, 214 (1954)
- (43) LUNDBERG, W. - Oléagineux, 4, 165 (1949)
- (44) LUNDBERG, W. and CHIPAULT, J. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 24, 833 (1947)
- (45) LEWIS, W. and QUACKENBUSCH, F. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 26, 53 (1949)
- (46) PAQUOT, C. et MERCIER, J. - Journal des Recherches du C.N.R.S., n°24, 1953
- (47) SHREVE, O., HEETHER, M. and SWERN, D. - Anal.Chem., 23, 277 et 282 (1951)
- (48) ATHERTON, D. and HILDITCH, T. - J.Chem.Soc., London, p.105 (1944)
- (49) DUGAN, L., BEADLE, B. and HENICK, A. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 25, 153 (1948)
- (50) PYKE - Analyst, 60, 515 (1935)
- (51) PATTON, S., KEENEY, M. and KURTZ, G. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 28, 391 (1951)
- (52) SIDWELL, C., SALWIN, H., BENCA, M. and MITCHELL, J. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 31, 603 (1954)
- (53) SIDWELL, C., SALWIN, H., BENCA, M. and MITCHELL, J. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 32, 13 (1955)
- (54) PATTON, S. and KURTZ, G. - J.Dairy Sci., 38, 901 (1955)
- (55) KENASTON, C., WILBAR, K., OTTOLENGHI, A. and BERNHEIM, F. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 32, 33 (1955)
- (56) HUNTER, I. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 28, 160 (1951)
- (57) WHEELER, D. - Oil and Soap, 9, 89 (1932)
- (58) WILLIAMS, K. - Oils, Fats and Fatty Foods, p. 53. London, 1950
- (59) CHEVALLIER, A., BURY, C. et MANUEL, S. - Bull.Soc.Chim.Biol., 31, 381 (1949)
- (60) British Standards, p. 33, 684 - 1954
- (61) CHAPMAN, R. and MACKEY, K. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 26, 360 (1949)
- (62) POOL and PRATER - Oil and Soap, 22, 215 (1945)
- (63) KAUFMANN, H. und FUNCKE, . - Fette und Seifen, 44 A, 345 et 386 (1937)

- (64) MEHLENBACHER, V. - Oil and Soap, 22, IOI (1945)
- (65) MAYHEW, R. and HYATT, R. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 29, 357 (1952)
- (66) STOLTZ, E., BALLUN, A., FERLIN, H. and KARABINOS, J. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 30, 271 (1953)
- (67) BALLUN, A., SCHUMACHER, J., KAPELLA, G. and KARABINOS, J. - J.Amer.Chem.Soc., 31, 20 (1954)
- (68) KARABINOS, J., BARTELS, G. and KAPELLA, G. - J.Amer.Oil.Chem.Soc., 31, 419 (1954)
- (69) PREVOST, C. - Leçons de chimie organique, t.II, p.475. Paris, 1950
- (70) GRIGNARD, V. - Précis de chimie organique, p. 363. Paris, 1949
- (71) VANINO, L. - Handbuch der Präparativen Chemie, Vol. II, p. 571. Stuttgart, 1937
- (72) PASCAL, P. - Chimie Générale, Vol. III, p. 7. Paris, 1951
- (73) WEISSBERGER, A. - Technics of Organic Chemistry, t.IV : Distillation. New York, 1951
- (74) DUNOYER, L. - Le vide et ses applications. Paris, 1950
- (75) BERL, W. - Physical Methods in Chemical Analysis. New York, 1951
- (76) PAQUOT, C. - Revue Franç. des Corps Gras, 1, 73 (1954)
- (77) PAQUOT, C. - Revue Ferm. et Ind. Alim., 8, 148 (1953)
- (78) JACOBS, M. - Chemistry and Technology of Food and Food Products, p. 373. New York, 1951
- (79) DANIELS, F., MATHEWS, J., WILLIAMS, J. and BENDER, P., MURPHY, G., ALBERTI, R. - Experimental Physical Chemistry, New York, 1949
- (80) BREGER, I. - Anal. Chemistry, 20, 980 (1948)
- (81) MACKLEY, K. - Fatty Acids. New York, 1947
- (82) BAILEY, A. - Industrial Oil and Fat Products, p. 809. New York, 1951
- (83) Méthodes Unif. Anal. Matières Grasses
- (84) Méthodes Unif. Anal. Matières Grasses
- (85) Official Tentative Methods of the Amer.Oil.Chem.Soc., 1946 et 1950 - Cd. 4-40
- (86) et (87) id. Cd. 7-48
- (88) HOLM, G. - 12e Congrès International de Laiterie, section II : sujet 3, p; 336. Stockholm, 1949
- (89) BAILEY, A. - Industrial Oil and Fat Products, p. 127. New York, 1951
- (90) SCHULZ, M. - Manuale Lactis, t.II. Nürnberg, 1948
- (91) SCHULZ, M. - Molkerei Lexikon. Kempten, 1952
- (92) DAVIS, J. and McDONALD, F. - Richmond's Dairy Chemistry. London, 1953
- (93) RAY, G. - Technologie laitière. Paris, 1946
- (94) HOLMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids. Vol.I, p. 70 : DESNUELLE, P. - The Structure and Properties of Phosphatides. London, 1952
- (95) HAWK, P., OSER, B. and SUMMERSON, W. - Practical Physiological Chemistry. Philadelphia, 1948

- (96) WITTCOFF, H. - The Phosphatides. New York, 1951
- (97) HOLMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Vol. II, p. 4 : MALKIN, T. - The Polymorphism of Glycerides. New York, 1954
- (98) ECKEY, E. - Vegetable Fats and Oils, p.27 et 154. New York, 1954
- (99) HILDITCH, T. - The Chemical Constitution of Natural Fats, p.328. London, 1949
- (100) PASCAL, P. - Chimie Générale, t.II, p. 313. Paris, 1950
- (101) Laboratoires Hopkins & Williams Ltd., BERNOT, J. - Réactifs organiques en analyse minérale. p.21, 29 et 157. Paris, 1947
- (102) BEZIER, D. et CHARLOT, G. - Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, p. 417. Paris, 1949
- (103) PASCAL, P. - Chimie Générale, t.IV, p.66. Paris, 1952
- (104) PREVOST, C. - Leçons de Chimie Organique, t.III, p. 830. Paris, 1951
- (105) SJOSTROM, G. and LARSSON, A. - 12e Congrès International de Laiterie, section II, sujet 3 : p. 368. Stockholm, 1949
- (106) ECKEY, E. - Vegetable Fats and Oils, p. 286-287. New York, 1954
- (107) BAILEY, A. - Industrial Oil and Fat Products, p. 162. New York, 1951
- (108) JAMIESON, G. - Vegetable Oils and Fats, p. 179. New York, 1943
- (109) VON EULER, H. - Die Reduktone : ihre chemischen Eigenschaften und biochemischen Wirkungen. Stuttgart, 1950
- (110) GREENBANK, G. and WRIGHT, S. - J.Dairy Sci., 31, 698 (1948)
- (111) HOUGAARD, G., TIMERMAN, L. and SILVESTRI, H. - J.Amer.Chem.Soc., 73, 4594 (1951)
- (112) PREVOST, C. - Leçons de chimie organique, t.III, p. 691. Paris, 1951
- (113) MAILLARD, L. - Compt. rend., 154, 66 (1912) et 155, 1554 (1912)
- (114) PREVOST, C. - Leçons de chimie organique, t.IV, p. 1074. Paris, 1953
- (115) KIRCK, R. and OTHMER, D. - Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.IV, p. 801. New York, 1949
- (116) SCHULZ, M. - Molkerei Lexikon, p. 17. Kempten, 1952
- (117) PREVOST, C. - Leçons de chimie organique, t.IV, p.1073. Paris, 1953
- (118) PAQUOT, C. und GALLETAUD, C. - Fette und Seifen, 57, 1003 (1955)
- (119) FLAMAND, J. et KETELBANT, E. - Chimie analytique appliquée, p. 398. Paris, 1938
- (120) PASCAL, P. - Chimie Générale, t.III, p. 63. Paris, 1951
- (121) MARTELL, A. and CALVIN, M. - Chemistry of the Metal Chelate Compounds, p. 19. New York, 1952
- (122) CHRETIEN, A. - Chimie des éléments B (t. 7), p. 29. Paris, 1954
- (123) CHARLOT, G. et BEZIER, D. - Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Paris, 1949
- (124) KOLTHOFF, I. and SANDELL, E. - Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. New York, 1947

- (I25) HOLMAN, R., LUNDBERG, W. and MALKIN, T. - Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Vol. II, p.193 : DERVICHIAN, D. - The Surface Properties of Fatty Acids and Allied Substances, p. 213. London, 1954
- (I26) KRUISHEER, C. en KROL, B. - Nederl. Melk- en Zuiveltijdschrift, 9, 173 (1955)
- (I27) PASCAL, P. - Chimie Générale, t.IV, p. 369-371. Paris, 1952
- (I28) TADAAKI BITO - J. Chem. Soc. Japan, Ind.Chem.Sect., 57, 718 (1954)

x

x

x

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Esters des acides gras avec les polyols et les

Sucres

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mars 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : J. Perès.

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Signé : Jean Sarraille.

